



Etude du noircissement dans les fibres optiques dopées Ytterbium : interaction entre photo -et radio-noircissement

Jean Bernard Duchez

► To cite this version:

Jean Bernard Duchez. Etude du noircissement dans les fibres optiques dopées Ytterbium : interaction entre photo -et radio-noircissement. Optique [physics.optics]. Université Nice Sophia Antipolis, 2015. Français. NNT : . tel-01194889

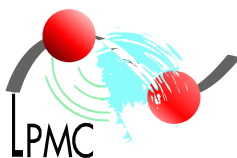
HAL Id: tel-01194889

<https://theses.hal.science/tel-01194889>

Submitted on 7 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse

Présentée à

L'Université Nice Sophia Antipolis

École Doctorale : Sciences Fondamentales et Appliquées

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

dans la spécialité : **PHYSIQUE**

par

Jean-Bernard DUCHEZ

**Etude du noircissement dans les fibres optiques
dopées Ytterbium :
interaction entre photo- et radio-noircissement**

Soutenue le 12 juin 2015

Directeur de thèse :

Mourad BENABDESSELAM (Professeur) LPMC, Université Nice Sophia Antipolis

Co-directeur de thèse :

Franck MADY (Maître de conférences) LPMC, Université Nice Sophia Antipolis

Président du jury :

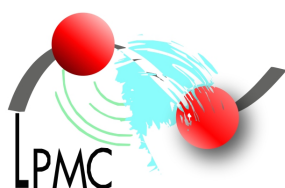
Philippe ROY (Directeur de recherche) XLIM, Université de Limoges

Rapporteurs :

Philippe ROY (Directeur de recherche) XLIM, Université de Limoges
Sylvain GIRARD (Professeur) LAHC, Université de Saint-Étienne

Examineurs

Nadège OLLIER (Chargée de recherche) LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau
Benoît CADIER (Directeur général) ixFiber, Lannion



Thèse préparée au
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
CNRS UMR 7336
Université de Nice-Sophia Antipolis
Parc Valrose
06108 Nice CEDEX 2

A mes parents et ma soeur

"The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existence ... Never lose a holy curiosity"

Albert Einstein

★ Le Jury

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les membres de mon jury de thèse.

Aux rapporteurs, merci pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture du "pavé" malgré un délai réduit. Merci aussi pour les rapports sur le manuscrit qui étaient positifs et les voies de perfectionnement évoquées.

Merci à Sylvain Girard pour son rapport, ses corrections du manuscrit, et les nombreuses questions lors de la soutenance. Merci aussi pour ses conseils et son support dans l'obtention du prix Paul Phelps, et pour paraphraser la devise de notre club : "en verre et contre tous!"

Merci à Philippe Roy pour sa sympathie lors de ma première conférence en tant que communicant (JNOG Lyon), et aux moments mémorables partagés avec son "punk à chien" et "gros russe" .

Concernant la soutenance, merci au président de jury Philippe Roy qui lors de l'introduction de la soutenance m'a permis de relâcher un peu de stress en rompant la formalité de cet événement avec son problème de vouvoiement / tutoiement.

Merci à Nadège Ollier pour son soutien tout au long de cette thèse, tant pour m'avoir formé à la RPE que pour son humour concernant "papy l'académicien" qui a des équations à son nom. Merci pour le temps que tu m'a consacré durant ces 3 ans et demi et pour les nombreuses corrections apportées à mon manuscrit.

Merci aussi à mes deux encadrants : la *team FMR* (Franck - Mourad & Radiation), mais je reviendrais plus tard en détails sur le cas *FMR*.

★ Le Laboratoire

Tout d'abord un grand merci au directeur du laboratoire, Fabrice Mortessagne sans qui rien n'aurait été possible. Merci à cet humaniste du "bourre pif" qui malgré son franc parler est un grand homme avec beaucoup d'humour (et il en faut pour accepter un élément comme moi dans son unité de recherche). Si je ne dois garder qu'un souvenir de notre cohabitation, ce sera mon document de réinscription en 4ème année pour l'école doctorale en réponse à mon vrai chèque en bois. Puisse cette citation perdurer : "Avis très DEFAVORABLE, il faut virer ce sinistre individu du laboratoire" !

Merci aux filles de la cellule administrative, Nathalie à qui j'ai perpétuellement cassé les pieds pour mes problèmes de mission à Palaiseau ou de commandes interminables. Christine sans qui je serais resté enfermé souvent hors du laboratoire et surtout merci pour ton aide concernant le pot. Merci aussi à Denise que j'ai persécuté afin d'avoir diverses fournitures en papeterie pour constituer ma tour de bibliographie.

Merci à nos nymphos : Bernard et Jérôme, pour le soutien informatique et la rapidité à mettre en œuvre des solutions plus ou moins complexes pour résoudre mes problèmes existentiels. Merci Bernard pour m'avoir fait perdre autant de temps à regarder des séries bien pourries ! *BAZINGA* !

Merci aux voisins de bureau Fred et Mathieu qui ont supporté nos gamineries et engueulades incessantes avec l'autre JB, je suis certain que le calme et la quiétude qui règnent maintenant dans l'aile ouest du labo vous angoissent.

Merci à Laurent dit Mister Goodness pour son soutien, son aide dans la phase de développement de mon banc de caractérisation et ses précieux conseils.

Merci à Hervé pour nos discussions en salle de manip à des horaires où il n'y a plus âme qui vive au labo.

Merci à Jean-Pierre, nous avons fait connaissance lors de ma première année au travers du fiasco de l'initiation à la démarche scientifique en école primaire. Depuis j'ai eu l'occasion de vous désespérer personnellement avec la "densité" de ma répétition de soutenance.

Merci à l'atelier d'électronique, notamment Greg que j'ai saoulé avec des problèmes variés, besoin d'un fil résistif, résolution d'un souci avec une manip TL ...

Merci à l'atelier de mécanique pour toutes les pièces que vous m'avez fabriquées qui ont nettement contribué au bon fonctionnement du banc de manip.

Et enfin merci aux docteurs et doctorants.

Merci au Dr. Issautier pour ses encouragements en tant qu'expérimentatrice aguerrie, et "amandoche" merci pour tes précieux conseils concernant la rédaction. Merci aussi au Dr. Gros, dit grumpy ou Hulk avec qui mes 3 premières années ont été un vrai calvaire, j'ai bien failli faire de l'hyperthermie avec ses conneries de chauffage. Merci pour le soutien et les divertissements, la montée des marches à Cannes en 2015 restera à jamais dans mes plus beaux souvenirs de cette période de ma vie. Merci à Alexandre, le mec le plus discret au monde, ce qui cache en fait un organisateur de fêtes démentielles et un collègue de bureau fort agréable.

Merci à Mathieu, rescapé de l'initiation à la démarche scientifique en école primaire, pour son soutien pendant la période de rédaction.

Merci à Julian, monsieur "j'aime" grand chapelier de son état et camarade de rando.

Merci à Chiara pour les "pauses café" .

★ L'équipe

Merci à notre animateur d'équipe : Bernard, merci pour tes conseils lorsque je montais mon banc expérimental et pour ton soutien pour le pot ! Bernard désolé de t'avoir désespéré avec les incessantes blagues, mais il est à noter que tu en faisais toi aussi. Aux JNOG à Lyon, en descendant de Fourvière, j'ai le souvenir d'un chef espiègle qui se cachait derrière la végétation pour faire peur à son équipe.

Venons-en au cas de *FMR*, comment témoigner ma gratitude et ma reconnaissance envers ceux qui m'ont offert une opportunité si exceptionnelle ? Franck et Mourad,

vous qui le matin du 14 octobre 2011 avez fait un pari sur l'avenir et parié sur moi ! Je ne pourrais jamais assez vous remercier ... Cette thèse fut certes une épreuve difficile mais jalonnée de grands moments de bonheur avec vous. Depuis notre première conférence à Giens, où j'ai pu grâce à vous rencontrer le grand homme de notre discipline : Dave, jusqu'à notre ultime conférence à Boston, je ne retiendrai que de bons souvenirs. Avec vous j'ai appris énormément, tant scientifiquement sur les défauts dans la silice, que humainement. Votre enseignement sur la rigueur, la passion du travail bien fait et la précision s'est toujours déroulé dans un cadre très propice de confiance et avec une large liberté ce qui m'a permis de mon point de vue de m'épanouir scientifiquement. Malgré quelques désaccords (un banc rectilignement aligné, une armoire noire pas au bout de ma table de manip ...), ce fut une expérience très agréable avec beaucoup de gaité. Les souvenirs amusants furent dans mon esprit, depuis Mourad avec son seau de PBR, en passant par Franck et ses imitations. J'espère de tout cœur avoir l'opportunité de retravailler avec vous dans l'avenir.

Merci au jeune retraité Gérard pour ses conseils avisés quant aux expériences sur les fibres. Merci aussi pour m'avoir donné le goût des conférences lointaines. Depuis le koala en cadeau, je fais de même, je rapporte des souvenirs à l'équipe de mes destinations de rêve ...

Merci à Wilfried, mon collègue du week-end, la seule âme vivante présente au labo presque tous les samedi-dimanche. Merci pour les nombreux conseils, les discussions passionnées sur le Ce^{3+} et les divers contacts conseillés (puisse l'un d'eux être le bon).

Merci à notre *MUST*, Michelle et Stan, merci pour tout, pour les fabs, les analyses et votre soutien durant toute ma thèse. Et surtout merci pour la bonne blague ... L'euporium c'était marrant pour tester si je regardais bien le contenu des fabs !

Enfin merci aux doctorants de l'équipe. Tout d'abord pour ma collègue de bureau et de salle de manip Yasmine. Merci à toi qui as supporté les 2 JB en simultané et courage pour la fin, elle est proche.

Merci Jeff d'avoir intégré nos soirées jeu et pris la relève dans leur organisation. Puisse l'étude sur le Thulium s'avérer porteuse pour d'autres développements que ceux initialement envisagés.

★ La famille et amis

Merci à tous les potes pour leur soutien durant cette épreuve de 3 ans et demi. Merci Rémi, Brice, Jérémy, Violaine, Marine, Mimi et Cécile pour avoir été là quand j'en avais besoin.

Merci à la famille Mi-Jo, Daniel, André et René pour m'avoir toujours soutenu.

Et pour finir merci à mes parents et ma grande sœur pour leurs encouragements et leur patience lorsque je n'en avais plus. Merci pour votre indéfectible présence à mes côtés durant toutes mes études et cette concrétisation que fut ma thèse.

| | |
|---------------|---|
| AIEA | Agence Internationale de l'Energie Atomique |
| AIOHC | Aluminium Oxygen Hole Center |
| ANR | Agence Nationale de la Recherche |
| ASE | Emission Spontanée Amplifiée |
| BC | Bande de Conduction |
| BV | Bande de Valence |
| CC | Centres Colorés |
| CERN | Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire |
| COA | Centre Optiquement Actif |
| CRN | Continuous Random Network |
| DL | Diodes Laser |
| DOSTEL | TElescope de DOSimétrie |
| EDFA | Amplificateur à Fibres Dopées Erbium |
| EDRS | European Data Relay System |
| EDX | Energy–Dispersive X–ray spectroscopy |
| ELDRS | Enhanced Low Dose Rate Sensitivity |
| ESA | Agence Spatiale Européenne |
| FDE | Fibres Dopées Erbium |
| FDY | Fibres Dopées Ytterbium |
| FWHM | Full Width at Half Maximum |
| IR | Infra–Rouge |
| IRSN | Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire |
| ISS | Station Spatiale Internationale |
| ITER | Réacteur Thermonucléaire Expérimental International |
| LASER | Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation |
| LEP | Large collisionneur Electron Proton |
| LHC | Large Hadron Collisionneur |

| | |
|------------------|---|
| LIDAR | Light Detection And Ranging |
| LMJ | Laser Méga Joule |
| LOLA | Liaison Optique Laser Aéroportée |
| MASER | Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation |
| MCVD | Modified Chemical Vapor Deposition |
| NBOHC | Non Bridging Oxygen Hole Center |
| NEPN | Niveau d'Equilibre du Photo–Noircissement |
| NEPRN | Niveau d'Equilibre du Photo–Radio–Noircissement |
| NERN | Niveau d'Equilibre du Radio–Noircissement |
| NIST | National Institute of Standards and Technology |
| ODC | Centre Déficient en Oxygène |
| OISL | Liaisons Optiques Inter–Satellites |
| PARADYSIO | Photo et Radio–Noircissement des Fibres Optiques en Silice Dopées Ytterbium |
| PB | Photo–Blanchiment |
| PI | Photo–Ionisation |
| PL | Photo–Luminescence |
| PN | Photo–Noircissement |
| POHC | Phosphorus Oxygen Hole Center |
| POL | Liaison PerOxyde |
| POR | Radical PerOxyde |
| PRN | Photo–Radio–Noircissement |
| RF | RadioFréquence |
| RIA | Attenuation Radio–Induite |
| RN | Radio–Noircissement |
| RPE | Résonance Paramagnétique Electronique |
| SILEX | Semi–Conductor Inter Satellite Link EXperiment |
| STH | Self Trapped Holes |
| TL | Thermo–Luminescence |
| TR | Terres Rares |
| UV | Ultra–Violet |

| | |
|---|------------|
| Remerciements | i |
| Liste des acronymes | v |
| Table des matières | vii |
| Introduction générale | 1 |
| 1 Contexte et objectifs | 3 |
| 1.1 Contexte du projet | 4 |
| 1.1.1 Les communications optiques | 4 |
| 1.1.1.1 Généralités | 4 |
| 1.1.1.2 Historique | 6 |
| 1.1.2 L'environnement radiatif | 9 |
| 1.1.2.1 Environnement radiatif naturel : l'espace | 9 |
| 1.1.2.2 Environnement radiatif artificiel : les milieux médicaux et nucléaires | 12 |
| 1.1.2.2.1 Le milieu médical | 12 |
| 1.1.2.2.2 Le milieu nucléaire | 14 |
| 1.1.3 Rappels sur les interactions rayonnement matière | 14 |
| 1.1.3.1 Rayonnement particulaire | 15 |
| 1.1.3.2 Rayonnement électromagnétique | 17 |
| 1.2 La matrice et les différents co-dopants | 18 |
| 1.2.1 La silice amorphe et ses défauts intrinsèques | 19 |
| 1.2.2 Les défauts liés à l'aluminium | 27 |
| 1.2.3 Les défauts liés au phosphore | 28 |
| 1.2.4 Le co-dopage au cérium | 32 |
| 1.3 L'ytterbium dans la silice | 35 |
| 1.3.1 Généralités | 35 |
| 1.3.2 Les phénomènes photo-induits | 39 |
| 1.3.2.1 L'inversion de population | 39 |
| 1.3.2.2 La luminescence coopérative | 40 |
| 1.3.2.3 Le transfert de charge | 41 |
| 1.3.2.4 L'ion divalent | 43 |
| 1.3.3 Le noircissement | 44 |
| 1.3.3.1 Le Photo-Noircissement | 45 |
| 1.3.3.2 Le Radio-Noircissement | 48 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1.3.3.3 | Le PN et le RN : les mêmes défauts induits | 49 |
| 1.3.3.4 | Le Blanchiment | 50 |
| 1.3.4 | Les autres fibres en environnement radiatif | 51 |
| 1.4 | Objectifs | 52 |
| 2 | Matériel et méthodes | 53 |
| 2.1 | Fabrication | 54 |
| 2.1.1 | La MCVD | 54 |
| 2.1.2 | Le fibrage | 55 |
| 2.1.3 | Préparation des échantillons pour caractérisation sur échantillons "massifs" | 56 |
| 2.1.4 | Les échantillons du projet | 57 |
| 2.1.5 | La spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X | 58 |
| 2.2 | Irradiations | 60 |
| 2.2.1 | Rayons X | 60 |
| 2.2.2 | Rayons Gamma | 62 |
| 2.2.3 | Protons | 63 |
| 2.3 | Caractérisations "post mortem" | 64 |
| 2.3.1 | Spectrophotométrie d'absorption | 64 |
| 2.3.2 | TL | 66 |
| 2.3.3 | RPE | 70 |
| 2.4 | Caractérisation "en ligne" | 72 |
| 2.4.1 | Banc "pompe—sonde" | 72 |
| 2.4.2 | Banc "amplificateur" | 75 |
| 2.5 | Conclusions | 75 |
| 3 | Etude systématique des défauts | 77 |
| 3.1 | Equivalence des irradiations | 78 |
| 3.1.1 | Comparaison en TL | 78 |
| 3.1.2 | Comparaison en spectrophotométrie d'absorption | 80 |
| 3.1.3 | Comparaison en RPE | 81 |
| 3.2 | Caractérisation des défauts induits | 82 |
| 3.2.1 | La thermoluminescence | 82 |
| 3.2.1.1 | La TL "classique" | 83 |
| 3.2.1.2 | Analyse spectrale de la TL | 86 |
| 3.2.1.3 | Estimation de l'énergie d'activation des défauts | 104 |
| 3.2.2 | La spectrophotométrie | 108 |
| 3.2.2.1 | Spectres d'absorption avant irradiation | 109 |
| 3.2.2.2 | Mesures de RIA | 112 |
| 3.2.2.3 | Application du protocole de guérison thermique | 118 |
| 3.2.2.4 | Conclusion sur les analyses "matériau" | 125 |
| 3.2.3 | Etude des défauts par RPE | 126 |
| 3.2.3.1 | Détails expérimentaux | 126 |
| 3.2.3.2 | Étude des défauts | 126 |
| 3.2.3.3 | Étude des cinétiques | 132 |
| 3.2.3.4 | La RPE des ions Yb ³⁺ | 133 |
| 3.2.3.5 | Corrélation entre la RPE et les autres caractérisations | 135 |
| 3.3 | Conclusions | 136 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Caractérisation et modélisation du noircissement | 137 |
| 4.1 | Les Caractérisations sur le banc de PRN | 138 |
| 4.1.1 | Le Photo–Noircissement | 138 |
| 4.1.2 | La fluorescence des FDY sous pompe | 140 |
| 4.1.3 | Le Photo–Blanchiment par la pompe et la sonde | 143 |
| 4.1.4 | Le Photo–Radio–Noircissement | 145 |
| 4.1.4.1 | L’effet de la pompe après l’irradiation X | 145 |
| 4.1.4.2 | L’effet de la pompe pendant l’irradiation X | 147 |
| 4.1.4.3 | Le Niveau d’Équilibre du Photo–Radio–Noircissement . . | 149 |
| 4.1.5 | Le cas d’une fibre dopée erbium | 159 |
| 4.2 | Le modèle physique du PRN | 164 |
| 4.2.1 | Présentation du modèle local retenu | 165 |
| 4.2.2 | Mise en équations et adimensionnement | 168 |
| 4.2.3 | Solutions stationnaires : NEPRN et NEPN locaux | 171 |
| 4.2.4 | Evolutions transitoires et confrontation aux données expérimentales | 174 |
| 4.2.5 | Conclusion | 179 |
| | Conclusion générale | 181 |
| | Liste des Figures | 185 |
| | Annexes | 195 |
| | Bibliographie | 207 |

Les fibres optiques sont devenues en quelques décennies un des vecteurs principaux de communication à l'échelle terrestre. De nos jours elles sont omniprésentes, depuis chez nous en passant par le fond des océans et même jusque dans l'espace, et leur nature ne cesse d'évoluer. À leur début, les fibres optiques ne pouvaient transmettre la lumière que sur de courtes longueurs, maintenant elles permettent d'envoyer des informations codées dans des impulsions lumineuses sur des milliers de kilomètres. Ces progrès en termes de performances ont notamment été rendus possibles grâce à la découverte de l'émission stimulée et la généralisation de l'utilisation des longueurs d'onde micrométriques. Pour réaliser ces communications sur de si grandes distances, il s'est avéré nécessaire d'amplifier le signal optiquement à intervalle régulier, c'est à dire d'obtenir un gain de puissance. Cette amplification est réalisée par des fibres optiques particulières, ces dernières n'étant pas composées que de silice. En effet c'est grâce à l'ajout d'un autre élément, tel qu'une terre rare, que le processus d'amplification est devenu possible. Les amplificateurs fibrés terrestres les plus couramment utilisés sont ceux dopés avec des ions erbium, mais il existe d'autres terres rares qui permettent d'obtenir un gain de puissance. C'est notamment le cas des fibres dopées avec de l'ytterbium, ces dernières ne sont pas envisagées pour les télécommunications terrestres, puisque celles dopées avec de l'erbium sont déjà très largement déployées. Malgré tout, elles restent concernées par le domaine des télécommunications mais sont destinées plus particulièrement aux applications spatiales nécessitant de fortes puissances comme les télécommunications inter-satellites (OISL) ou la télédétection par laser (LIDAR)...

Ces systèmes laser permettant de générer de fortes puissances représentent un des enjeux majeurs de l'industrie aérospatiale car ils offrent de nombreux avantages : faible poids, faible coûts, forte compacité, fort débit de transfert de données, et immunité contre les effets électromagnétiques. Cependant les fibres optiques en silice lorsqu'elles sont irradiées souffrent d'importantes pertes de transmission connues sous l'appellation de noircissement. Dans le cas des fibres optiques dopées ytterbium, ce noircissement peut avoir deux origines :

- les photons du laser qui sont guidés dans la fibre peuvent être absorbés par des défauts qu'ils génèrent eux mêmes, cet effet est appelé photo-noircissement
- l'environnement radiatif dont les radiations ionisantes dégradent la fibre, cet effet est appelé radio-noircissement.

Ces deux effets sont délétères pour le bon fonctionnement de ces fibres dans les applications visées en environnement spatial. Le noircissement observé est lié à la création de

défauts dans les verres de silice des fibres optiques. L'identification de ces défauts et des mécanismes conduisant à leur génération sont à la base de la compréhension des voies de durcissement contre ces deux types de noircissement.

Le travail présenté dans cette thèse montre l'importance de l'étude et de la compréhension des mécanismes mis en jeu dans le noircissement. Afin d'appréhender au mieux la nature et l'origine des défauts, divers moyens de caractérisation ont été utilisés, la corrélation des résultats obtenus a permis de confirmer certains mécanismes en jeu lors de la dégradation. Ces mécanismes sont fondamentaux pour l'élaboration d'un modèle permettant de simuler la dégradation. Les fibres précédemment caractérisées ont été testées dans des conditions simulant l'environnement dans lequel elles devraient opérer, c'est à dire lorsqu'elles guident un laser opérant dans un environnement radiatif. Ces tests ayant d'abord pour but d'établir des protocoles de test accélérés et d'observer ensuite l'évolution du noircissement au cours du temps en fournissant des paramètres physiques supplémentaires au modèle. Ces cinétiques de noircissement permettant d'envisager des voies de durcissement.

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres :

Dans le premier chapitre, le contexte et les objectifs de cette thèse ont été définis, une étude bibliographique de l'état de l'art est proposée. Cette étude décrit entre autre les rayonnements caractéristiques des applications visées et les défauts qui en résultent, ainsi que certains mécanismes de noircissement.

Dans le deuxième chapitre, les méthodes de caractérisation employées lors de l'étude des défauts et des cinétiques de noircissement sont décrites. Les échantillons utilisés ainsi que leurs principales caractéristiques y sont présentés.

Les deux derniers chapitres présentent les principaux résultats ainsi que les avancées réalisées durant cette thèse qui nous ont permis une meilleure compréhension des mécanismes de noircissement dans les fibres optiques dopées ytterbium.

Le troisième chapitre résume toutes les caractérisations "post-mortem" effectuées, c'est à dire réalisées après irradiation, que ce soit en thermoluminescence, spectrophotométrie d'absorption ou résonance paramagnétique électronique. Les résultats obtenus sur de nombreux échantillons y sont discutés avec une corrélation des résultats acquis par les diverses techniques. Des voies de dégradation ont été mises en évidence avec les défauts qu'elles impliquent, ces éléments sont nécessaires car ils ont permis d'élaborer la base d'un modèle physique de dégradation des fibres optiques dopées ytterbium en environnement sévère.

Enfin le quatrième et dernier chapitre présente l'étude des cinétiques de noircissement photo- et/ou radio-induit obtenues sur le banc de caractérisation construit et perfectionné dans le cadre de ce travail de thèse. Ces caractérisations "en ligne" ont permis de valider le modèle qui réussit au moins qualitativement à rendre compte de tous les effets observés au cours de diverses expériences. Sa robustesse a été testée en faisant varier une large gamme de paramètres tels que la dose, le débit de dose, la puissance de la pompe. La simulation issue du modèle a reproduit tous les comportements préalablement observés expérimentalement.

CHAPITRE 1

CONTEXTE ET OBJECTIFS

| | | |
|-----------|--|----|
| 1.1 | Contexte du projet | 4 |
| 1.1.1 | Les communications optiques | 4 |
| 1.1.1.1 | Généralités | 4 |
| 1.1.1.2 | Historique | 6 |
| 1.1.2 | L'environnement radiatif | 9 |
| 1.1.2.1 | Environnement radiatif naturel : l'espace | 9 |
| 1.1.2.2 | Environnement radiatif artificiel : les milieux médicaux et nucléaires | 12 |
| 1.1.2.2.1 | Le milieu médical | 12 |
| 1.1.2.2.2 | Le milieu nucléaire | 14 |
| 1.1.3 | Rappels sur les interactions rayonnement matière | 14 |
| 1.1.3.1 | Rayonnement particulaire | 15 |
| 1.1.3.2 | Rayonnement électromagnétique | 17 |
| 1.2 | La matrice et les différents co-dopants | 18 |
| 1.2.1 | La silice amorphe et ses défauts intrinsèques | 19 |
| 1.2.2 | Les défauts liés à l'aluminium | 27 |
| 1.2.3 | Les défauts liés au phosphore | 28 |
| 1.2.4 | Le co-dopage au cérium | 32 |
| 1.3 | L'ytterbium dans la silice | 35 |
| 1.3.1 | Généralités | 35 |
| 1.3.2 | Les phénomènes photo-induits | 39 |
| 1.3.2.1 | L'inversion de population | 39 |
| 1.3.2.2 | La luminescence coopérative | 40 |
| 1.3.2.3 | Le transfert de charge | 41 |
| 1.3.2.4 | L'ion divalent | 43 |
| 1.3.3 | Le noircissement | 44 |
| 1.3.3.1 | Le Photo-Noircissement | 45 |
| 1.3.3.2 | Le Radio-Noircissement | 48 |
| 1.3.3.3 | Le PN et le RN : les mêmes défauts induits | 49 |
| 1.3.3.4 | Le Blanchiment | 50 |
| 1.3.4 | Les autres fibres en environnement radiatif | 51 |
| 1.4 | Objectifs | 52 |

1.1 Contexte du projet

Le travail réalisé durant cette thèse s'insère dans le cadre du projet PARADYSIO (Photo et Radio—Noircissement des Fibres Optiques en Silice Dopées Ytterbium) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Les études réalisées pour ce projet s'intéressent aux fibres optiques et à leurs performances en condition de service en environnement radiatif. Ces fibres étant utilisées pour réaliser des lasers fibrés de forte puissance destinés aux télécommunications en espace libre.

1.1.1 Les communications optiques

Nous vivons dans un monde hyperconnecté, dominé par l'accès ultra-rapide à l'information. Cela a été rendu possible par de nombreuses avancées technologiques au cours des dernières décennies, et notamment par l'avènement de la fibre optique, dans le domaine des télécommunications. Cette dernière a permis un accroissement considérable des débits qui nous a conduit à modifier notre perception du monde, à tel point qu'il paraît normal de réaliser des visioconférences avec des interlocuteurs à l'autre bout du globe. Revenons sur un siècle de progrès scientifiques appliqués à la communication.

1.1.1.1 Généralités

Les fibres optiques sont de fins capillaires en verre, qui exploitent les propriétés de réfraction de la lumière pour la propager à la manière d'un guide d'onde. Elles présentent une symétrie de révolution transversalement à l'axe de propagation de la lumière. Nous utilisons des fibres à saut d'indice, constituées d'au moins 3 couches (Figure 1.1) :

- le cœur, qui guide la lumière et contient les principaux dopants. Son diamètre est d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$.
- la gaine optique d'un indice de réfraction inférieur pour confiner la lumière dans le cœur, d'un diamètre de $125\text{ }\mu\text{m}$.
- la gaine en résine polymère améliorant les performances mécaniques de la fibre optique.

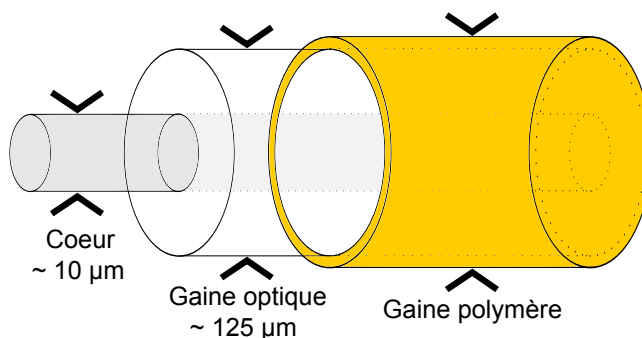


FIGURE 1.1 – Schéma de structure d'une fibre optique

Dans les fibres à réflexion totale interne qui nous intéressent dans cette étude, le guidage de la lumière suit les lois de Snell—Descartes. La seule contrainte à ce guidage est l'angle incident au dioptré (entre cœur et gaine) qui doit être supérieur à l'angle critique de réflexion, pour qu'il y ait confinement et propagation de la lumière (Figure 1.2).

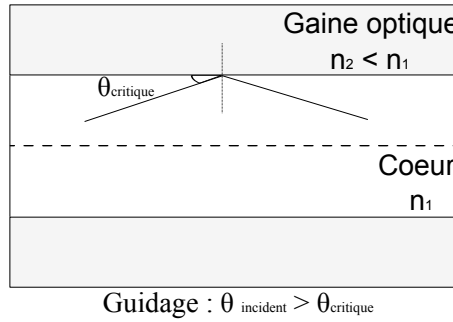


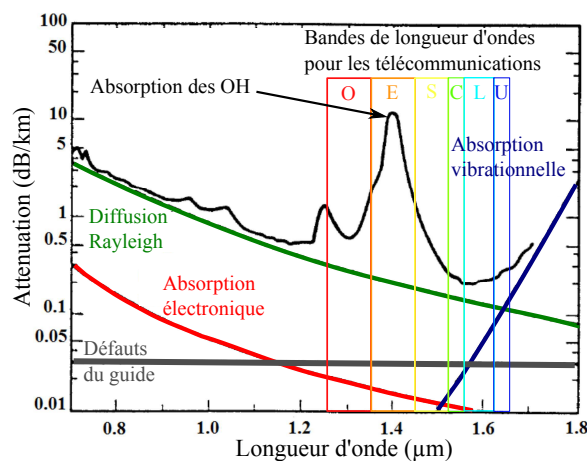
FIGURE 1.2 – Principe de guidage par réflexion totale

La lumière se propage dans un verre, classiquement de la silice. Ce milieu amorphe présente certaines limitations physiques telles qu'une atténuation linéique. Le coefficient d'atténuation α mesure la perte de puissance qui accompagne la propagation le long de la fibre. Il s'exprime par exemple en dB/km, et est alors défini par l'équation (1.1) où P_0 est la puissance injectée en entrée de fibre et P la puissance émergente après une distance de propagation de 1 km :

$$\alpha(\text{dB/km}) = 10 \times \text{Log}_{10} \frac{P_0}{P} \quad (1.1)$$

Cette atténuation est liée à la composition intrinsèque du verre et est gouvernée par divers phénomènes physiques (1.3). Elle varie selon le type de fibre et la longueur d'onde. On observe essentiellement :

- une absorption dans l'Ultra-Violet (UV) dite électronique, due aux électrons qui peuvent absorber l'énergie des photons UV pour l'investir dans un transfert bande à bande.
- une absorption dans l'Infra-Rouge (IR) dite vibrationnelle, due aux vibrations du réseau de silice, donc des tétraèdres de SiO₄.
- la diffusion Rayleigh qui varie en λ^{-4} , due à la vibration de particules dont les dimensions typiques sont plus petites que la longueur d'onde.

FIGURE 1.3 – Atténuation dans une fibre en silice : les diverses contributions à l'atténuation d'après A. Ghatak [1] dans *Introduction to fiber optics*.¹

1. Le tracé en gras représente une adaptation de l'article de Miya et al. [2] pour une fibre contenant aussi des impuretés métalliques à 1 ppm (fer, cuivre, chrome et vanadium).

L'atténuation peut aussi être liée à la présence de défauts et impuretés du verre introduits lors de la fabrication : radicaux *OH*, terres rares et autre dopants. L'atténuation totale d'une fibre résulte de la superposition des pertes liées à chacun des effets cités. La Figure 1.3 présente par exemple le diagramme d'atténuation d'une fibre contenant beaucoup de radicaux *OH* en fonction de la longueur d'onde.

Il est à noter que des procédés de fabrication ont été mis au point pour s'affranchir des pertes liées à l'atténuation des radicaux *OH* [3]. Une des bandes d'absorption liées à ces radicaux, se situe vers 1380 nm, c'est à dire dans le domaine des longueurs d'ondes utilisées pour les télécommunications optiques terrestres qui s'étalent de 1260 nm à 1675 nm (Figure 1.4).

| Bande | Plage de longueur d'onde (nm) | Description |
|-------------|-----------------------------------|-------------|
| 1260 – 1360 | Originale | O |
| 1360 – 1460 | Etendue | E |
| 1460 – 1530 | Courtes longueurs d'ondes (short) | S |
| 1530 – 1565 | Conventionnelle | C |
| 1565 – 1625 | Longues longueurs d'ondes | L |
| 1625 – 1675 | Ultra-longues longueurs d'ondes | U |

FIGURE 1.4 – Plages de longueur d'onde des télécommunications optiques

La bande communément utilisée dans les télécommunications par fibres optiques est la bande « C » et les longueurs d'onde proches de 1550 nm. Les Fibres Dopées Ytterbium (FDY) de notre projet sont traditionnellement utilisées pour amplifier des signaux dont les longueurs d'onde sont proches du micron. Elles n'intéressent donc que très peu les télécommunications optiques terrestres contraintes de s'appuyer sur les fenêtres de transmission optimales de la silice, au dessus de 1200 nm. Les FDY n'ont en revanche aucune raison d'être récusées concernant les applications où le signal amplifié est destiné à se propager dans un espace libre. C'est le cas par exemple des applications spatiales, où les FDY peuvent entrer dans la conception de sources laser fibrées de fortes puissances [4], telles que celles requises pour réaliser les Liaisons Optiques Inter-Satellites (OISL) ou encore les sources de télédétection par laser : LIDAR (Light Detection And Ranging). Les FDY étaient même à la base du système de communication "Mars Telecom Orbiter" [5], qui devait permettre d'établir des liaisons optiques à haut débit sur plus de 400 millions de kilomètres, le concept fut abandonné pour des raisons budgétaires au profit des missions "Mars Exploration Rover".

1.1.1.2 Historique

L'ère des télécommunications optiques telles qu'on les connaît a été rendue possible par une observation préliminaire réalisée en 1841 par Daniel Colladon [6]. Lors d'un cours, voulant montrer à ses élèves la forme d'un écoulement après un orifice de sortie, il décida de l'éclairer. Il montra ainsi que la lumière était guidée dans le jet d'eau de forme parabolique, par réflexion totale sur les bords du jet. Il faut attendre juin 1880 pour que la première expérience de communication optique [7] ait lieu, réalisée par Alexander Graham Bell. Un microphone fait vibrer un miroir qui transmet un message lumineux issu de la réflexion du soleil, vers un deuxième miroir équipé d'un cristal permettant de reconvertir le signal reçu en son. Cette expérience est considérée comme étant l'ancêtre de la télécommunication optique moderne. D'autre part, bien que connue depuis 1917 grâce aux travaux d'Einstein,

l'émission stimulée [8] ne fut utilisée pour formaliser la base théorique du fonctionnement du LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) qu'en 1958 par Schawlow et Townes qui proposèrent une extension du MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) aux régions infrarouges et visibles [9]. Townes reçut le Prix Nobel de physique en 1964 pour ces travaux. La première réalisation expérimentale d'un laser aboutit 2 ans plus tard avec l'utilisation du rubis comme milieu amplificateur [10]. La naissance des lasers fibrés et des fibres « monomodes » fut annoncée dans les travaux de Snitzer en 1961 qui proposa d'utiliser une fibre optique pour remplacer la cavité résonnante [11], cette fibre ne devant guider qu'un seul mode. L'année suivante apparut le premier laser ytterbium [12] dont le milieu amplificateur était un verre de silice dopé aluminium, lithium, magnésium et ytterbium fonctionnant à 78 K. Il a fallu attendre 1966 pour voir apparaître divers lasers utilisant des verres dopés avec des terres rares : néodyme, ytterbium et erbium, fonctionnant à température ambiante [13]. La même année, Kao proposa d'utiliser des fibres optiques monomodes comme support pour des communications longues distances [14], en 2009 il reçut le Prix Nobel de physique. Mais les verres fabriqués à cette époque contiennent nombre de défauts qui limitent la transmission de la lumière et ne sont par conséquent pas adaptés aux télécommunications sur de longues distances. En 1974 un nouveau procédé de fabrication des verres voit le jour, la méthode MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) [15] qui a permis de fabriquer des verres beaucoup plus purs, et ainsi de réduire les pertes de transmission. Ces dernières diminuèrent de 3 dB/km à 1.1 μm en 1974 [16], à 0.2 dB/km à 1.5 μm en 1979 [2], puis à une valeur proche de la limite théorique de 0.16 dB/km à la fin des années 1990. Dans le même temps, les premiers réseaux de télécommunication par fibre optique sont apparus. En 1977, General Telephone & Electronics en Californie a réalisé le premier appel téléphonique à travers une fibre optique avec un débit de 6 Mbits/s [17]. En 1987, Desurvire *et al.* ont développé un amplificateur optique de faible longueur utilisant une fibre dopée erbium [18]. Ces fibres trouvèrent immédiatement une application pour les télécommunications, étant donné le besoin d'amplifier régulièrement le signal après une distance donnée. TAT-8 fut le premier « câble sous-marin » traversant l'atlantique et contenant des fibres optiques. Sa mise en place prit fin en 1988, offrant un débit de 280 Mbits/s par paire de fibres [19]. Par la suite, d'autres câbles suivirent tels que TAT 12/13, au fond de l'atlantique, dont le débit fut de 10 Gbits/s [20] ou TPC-5 Cable Network, au fond du pacifique, consistant en 2 paires de fibres avec un débit de 5 Gbits/s par paire, ce câble utilisant des amplificateurs à fibre dopée erbium [21].

Depuis Spoutnik, le 1er satellite lancé en 1957, nombre de satellites ont été lancés tant pour étudier l'espace et le cosmos que pour faciliter les télécommunications. La colonisation de l'espace n'a cessé jusqu'à l'envoi d'êtres vivants (le 12 avril 1961 Youri Gagarine qui devint le premier homme à voler dans l'espace ou la mission Apolo 11 au cours de laquelle des hommes se sont posés sur la lune le 20 juillet 1969, ...). Toutes ces missions ont utilisé des moyens de communications de type RadioFréquence (RF), mais elles sont restées dans l'environnement proche de la terre et ne nécessitaient pas d'envoyer des quantités importantes de données. Or les sondes actuelles possèdent des capteurs de plus en plus sensibles, avec des résolutions de plus en plus fines, générant d'importantes quantités de données et sont envoyées relativement loin de la Terre. Les communications "optiques" permettraient d'offrir de plus gros débits et de plus larges bandes passantes que les traditionnelles transmissions RF. De nos jours, il est de nouveau question de conquête spatiale : à la volonté affichée de coloniser la planète Mars, la NASA souhaite d'ici 2020 lancer des missions d'exploration d'astéroïdes à bord de sa nouvelle capsule (Orion). L'une des exi-

gences de ces missions est de réussir à faire évoluer les télécommunications spatiales vers des télécommunications optiques (OISL), ce qui nécessite de disposer de sources lasers de forte puissance. Naturellement les qualités des sources fibrées, déjà mentionnées, en font une solution de choix pour une telle réalisation.

Les années 2000 marquèrent un tournant pour les télécommunications optiques, surtout dans le domaine spatial. Le satellite de télécommunication expérimental *ARTEMIS* fut déployé sous l'impulsion de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) et il réalisa en 2001 la première Liaisons Optiques Inter-Satellites [22, 23]. Grâce au système SILEX (Semi-Conductor Inter Satellite Link EXperiment), *ARTEMIS* communiqua depuis une orbite temporaire à 31000 km avec le satellite d'observation de la terre *SPOT-4* situé sur une orbite à 832 km. Le faisceau laser permit de transférer des images en temps réel entre SPOT 4 et la terre avec un débit de 50 Mbits/s. Le système SILEX utilise des diodes lasers de type GaAlAs, émettant autour de 800 nm ($P_{\text{moy}} = 60$ mW, portée 45000 km, avec un débit de 50 Mbit/s). A la suite de cette première mondiale, se sont enchaînés ensuite des exploits dans le domaine des télécommunications optiques :

- le 9 décembre 2005, la première communication bi-directionnelle est effectuée entre *ARTEMIS* et le satellite Japonnais *KIRARI*, officiellement appelé *OICETS* (Optical Inter-orbit Communications Engineering Test Satellite). Une autre solution est envisagée cette année là pour les communications spatiales par laser, à savoir l'utilisation de fibres optiques dopées ytterbium [4].
- le 18 décembre 2006, la première communication laser entre *ARTEMIS* et un avion de type *mystère 20* équipé de Liaison Optique Laser Aéroportée (LOLA) est réalisée. Cette prouesse est effectuée au cours de 2 vols à 6000 et 10000 m de l'avion, 40000 km séparent l'avion et le satellite [24].
- en janvier 2008, les deux satellites *TerraSAR* et *NFIRE* distant de 5000 km ont réalisé une communication optique à très haut débit : 5,6 Gbit/s dans les 2 sens.
- le 28 novembre 2014, première liaison optique entre *Alphasat* (le plus sophistiqué des satellites de télécommunications européens) et *Sentinel-1A* (un satellite d'observation et d'imagerie de la terre). La liaison laser étant établie sur plus de 36000 km, avec un débit de 1,8 Gbit/s et pouvant aller jusqu'à 7,2 Gbit/s. Ces satellites préfigurent principalement le réseau EDRS (European Data Relay System) représenté sur la Figure 1.5. Ce réseau vise à la fois à réduire les délais de transmission pour des grandes quantités de données, mais aussi à réaliser l'ambitieux programme d'observation de la Terre : le programme Copernicus. L'ESA a lancé le développement d'EDRS car elle a estimé que l'infrastructure des télécommunications spatiales Européennes aura à transmettre 6 Tbits de données tous les jours de l'espace vers le sol [25]. La déploiement d'EDRS est prévu au cours de l'année 2015 pour un premier satellite (EDRS-A), suivi d'un second en 2016, la mission de ces derniers étant prévue pour une durée de 15 ans.

La dernière décennie a été marquée par une forte tendance à l'intégration de systèmes optiques de télécommunication dans les satellites d'observation ou de télécommunication. Ces systèmes utilisent tous des lasers basés sur le système SILEX, qui est volumineux et lourd. Ainsi pour des raisons de poids mais aussi d'encombrement volumique, des lasers à fibres se dressent en alternative toute aussi naturelle qu'avantageuse [4]. Si l'électronique embarquée est conçue pour résister à l'environnement spatial, avec des années de retour d'expérience sur sa tenue aux radiations, la question de la tenue des fibres et en particulier des FDY dans le spatial sont quant à elles, un champ d'investigation récent

et relativement peu exploré. Les lasers fibrés apparaissent donc comme un élément clé

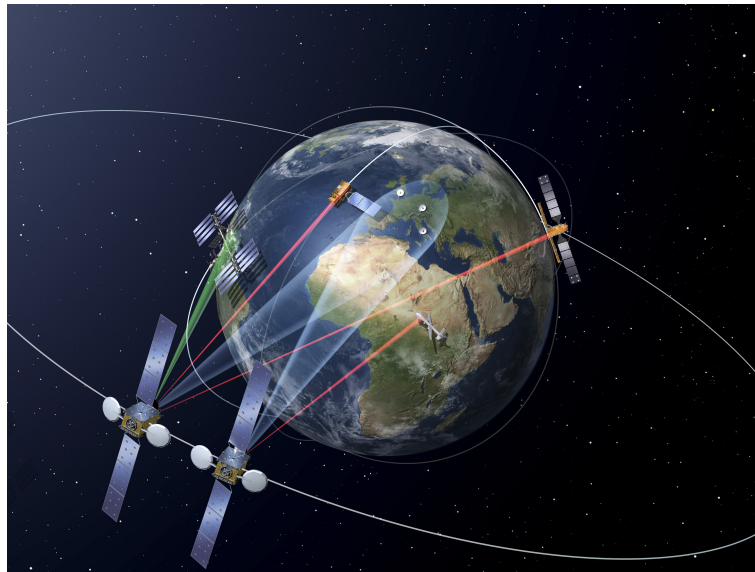


FIGURE 1.5 – Le système EDRS transférant les données des satellites en orbite basse vers des satellites geosynchrones

pour les communications spatiales. Ce projet s'intéressant principalement aux applications spatiales, telles le LIDAR et l'OISL qui présentent diverses problématiques quant à leur utilisation dans l'environnement spatial. Mais aussi de manière plus générale à l'utilisation de fibres optiques en environnement radiatif, qu'il soit nucléaire ou médical.

1.1.2 L'environnement radiatif

L'environnement radiatif au sens large fait référence à tous les types de rayonnements, qu'ils soient électromagnétiques (photons, rayons X, gamma ...) ou particulaires (flux de particules : protons, neutrons, électrons ...). Selon la nature, l'énergie, la charge de ces rayonnements et le matériau irradié, différentes interactions sont possibles. Dans cette thèse, divers rayonnements vont être utilisés pour étudier la dégradation des fibres avec des photons de la pompe ou d'autres rayonnements ionisants externes (protons, rayons X et gamma).

1.1.2.1 Environnement radiatif naturel : l'espace

L'espace, contrairement à l'adage qui le décrit comme un « vide intersidéral » n'est pas vide. Il est bien au contraire peuplé de très nombreux rayonnements ainsi que de diverses particules chargées. Sur Terre nous sommes protégés de ces particules par les diverses couches de l'atmosphère ainsi que par la magnétosphère, qui agit comme un bouclier et un aimant en déviant les vents solaires et en piégeant certaines particules entre les lignes de champ. La magnétosphère a été découverte grâce aux compteurs Geiger embarqués dans la sonde *Explorer 1* en 1958. Elle piège les particules chargées en périphérie de la terre dans les ceintures de Van Allen. Ces ceintures sont au nombre de trois :

- la première : pour des altitudes inférieures à 6000 km, est principalement constituée de protons de haute énergie (centaine de MeV).

- la deuxième : pour des altitudes de 13000 à 42000 km, est majoritairement peuplée d'électrons ($E > 5$ MeV). Ces deux premières ceintures ont été observées pour la première fois par J.A. Van Allen en 1958 [26, 27].
- la troisième, qui est intermittente pour des altitudes comprises entre 19000 km et 22000 km, fut découverte en 2013 par la mission de la NASA Van Allen Probe [28]. Cette troisième ceinture (représentée en jaune sur la Figure 1.6) est une sorte d'anneau de stockage pour des électrons d'énergie supérieure à 2 MeV.

Une vue d'artiste permet de schématiser ces différentes ceintures interceptant la trajectoire des satellites jumeaux de la mission Van Allen Probe Figure 1.6.

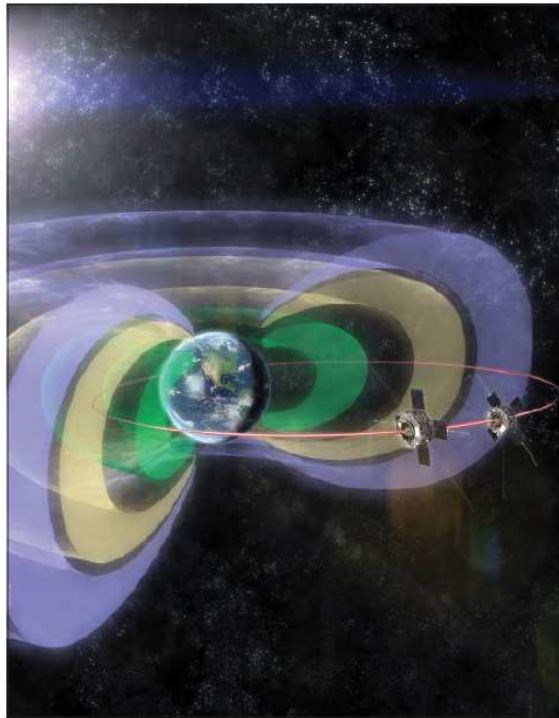


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des trois ceintures de Van Allen avec la sonde de la NASA [29]

Ces trois zones de radiations sont à comparer aux diverses orbites sur lesquelles les satellites gravitent.

- l'orbite basse (LEO) entre 160-600 km,
- l'orbite moyenne (MEO) entre 2000-20000 km,
- l'orbite géosynchrone (GEO) à 36000 km, dont un cas particulier est l'orbite géostationnaire, qui correspond à une inclinaison nulle par rapport au niveau de l'équateur.

Par conséquent, tous les satellites présents sur ces orbites qu'ils soient de télécommunication, de météorologie ou autres, subissent les effets des irradiations par les particules présentes dans les ceintures de Van Allen. Plus généralement toutes les missions spatiales auront à traverser ces zones de radiations mais aussi subir les irradiations provenant de tout le reste du cosmos (fond cosmologique, vent solaire, éruptions solaires ...). D'où l'utilité des études sur la tenue aux radiations des composants embarqués qu'ils soient électronique ou optique.

La communauté aérospatiale estime que la dose reçue par un satellite durant sa mission (environ 15 ans de service) est d'environ 300 Gy (30 krad)¹. Le débit de dose auquel sont soumis les satellites est donc relativement faible, de l'ordre de 55 mGy.jour⁻¹ d'après la dose précédemment citée. La Figure 1.7 présente schématiquement les débits de fluence de quelques particules en fonction de leur énergie.

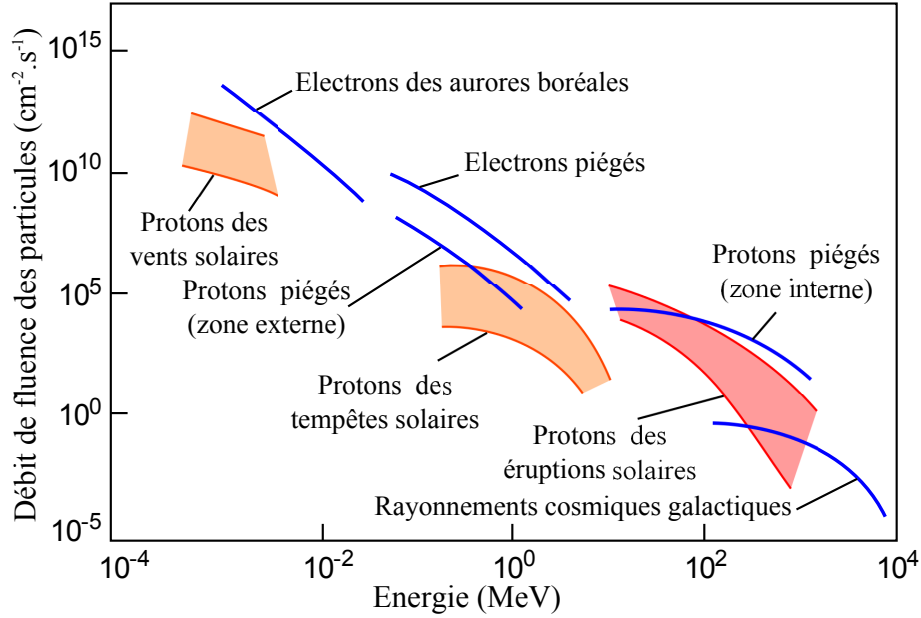


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du débit de fluence des particules dans l'environnement spatial en fonction de leur énergie d'après Wilson [30]

Le débit de fluence des particules ($\dot{\Phi}$) représente le nombre de particules qui traversent une surface chaque seconde. Le débit de dose est obtenu par conversion du débit de fluence grâce à l'équation (1.2), à condition de connaître le pouvoir d'arrêt (S/ρ) qui est tabulé en fonction des particules et de la matière que ces dernières traversent.

$$\dot{D} = 5,76.10^{-4} \cdot \left(\frac{S}{\rho} \right)_{coll} \cdot \dot{\Phi} \quad (1.2)$$

Le débit de dose (\dot{D}) est exprimé en mGy.h⁻¹, le débit de fluence est en cm⁻².s⁻¹, et le pouvoir d'arrêt (S/ρ) est en MeV.cm².g⁻¹.

A cette dose et au débit de dose couramment utilisés dans la communauté, il faut opposer des valeurs mesurées lors de diverses missions spatiales. Les missions à bord des stations orbitales Russes Salyut entre 1974 et 1981 ont rapporté des données de débit de dose moyen allant de 141 à 484 μ Gy.jour⁻¹ [31]. Les débits de dose moyen mesurés au cours des missions spatiales de la NASA, pour les programmes *Gemini* ou *Apollo* vont de 110 à 1270 μ Gy.jour⁻¹ [31]. Ces valeurs de débit de dose mesurés sont très inférieures à celles calculées pour une dose et une mission type, mais cette valeur surestimée permet de s'affranchir de cas exceptionnel (tempêtes, éruptions solaires ...). Des mesures plus récentes à bord de la Station Spatiale Internationale (ISS), avec un télescope de dosimétrie

1. L'unité du Système International dédiée à la dose est le Gray, il représente l'énergie absorbée par le milieu par unité de masse : 1 Gy = 1 J.kg⁻¹. L'ancienne unité de mesure, le rad, est encore très utilisée par la communauté s'intéressant aux radiations. Conversion : 1 Gy = 100 rad.

(DOSTEL) ont été réalisées en 2001. Les résultats de cette campagne de mesure sont reportés sur la Figure 1.8, et sont globalement en accord avec les résultats obtenus pour les missions précédentes.

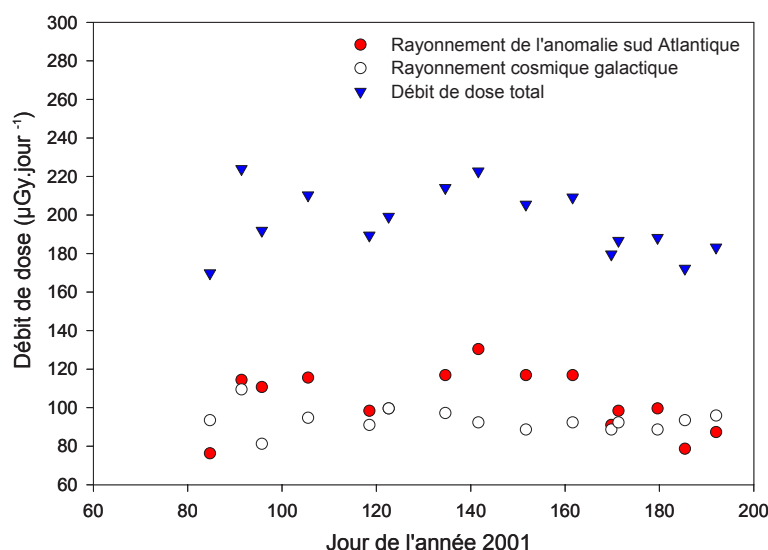


FIGURE 1.8 – Débits de dose mesurés sur l'ISS par DOSTEL en fonction du jour de la mission d'après Reitz *et al.* [32]

Tout comme pour les télécommunications terrestres, le "tout optique" est envisagé pour le spatial. Outre un gain en terme de débit et de bande passante, l'utilisation des fibres optiques permettrait un gain conséquent en termes de poids et d'encombrement. Il en résulterait une réduction significative des coûts de lancement. Rappelons que chaque kilogramme de satellite envoyé dans l'espace coûte environ 18 k€ selon les dernières estimations de la NASA. Pour cette raison, la NASA conduit divers programmes de recherche visant à réduire ces coûts de mise en orbite d'un facteur 100.

1.1.2.2 Environnement radiatif artificiel : les milieux médicaux et nucléaires

1.1.2.2.1 Le milieu médical

Dans le monde médical moderne, il est fait usage de rayonnements ionisants en grand nombre, tant pour des visées diagnostiques que curatives. Concernant l'environnement radiatif pour les applications diagnostiques on trouve :

- la radiologie conventionnelle qui utilise des rayons X (l'acte sera plus ou moins dosant).
- la radiologie dentaire.
- la radiologie interventionnelle (radio standard mais pendant une intervention chirurgicale, l'acte expose également le personnel médical).
- la scanographie qui utilise aussi des rayons X, avec une source non pas fixe mais en rotation autour du sujet.
- la médecine nucléaire quant à elle repose sur l'injection de traceurs (isotopes radioactifs) au patient, dont on détectera l'émission : gamma pour la scintigraphie ou positons pour la tomographie par émission de positons.

Tous ces actes sont plus ou moins fréquents et conduiront à des doses plus ou moins importantes (Figure 1.9), comme cela a été mentionné dans le rapport de l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire) de 2014 [33].

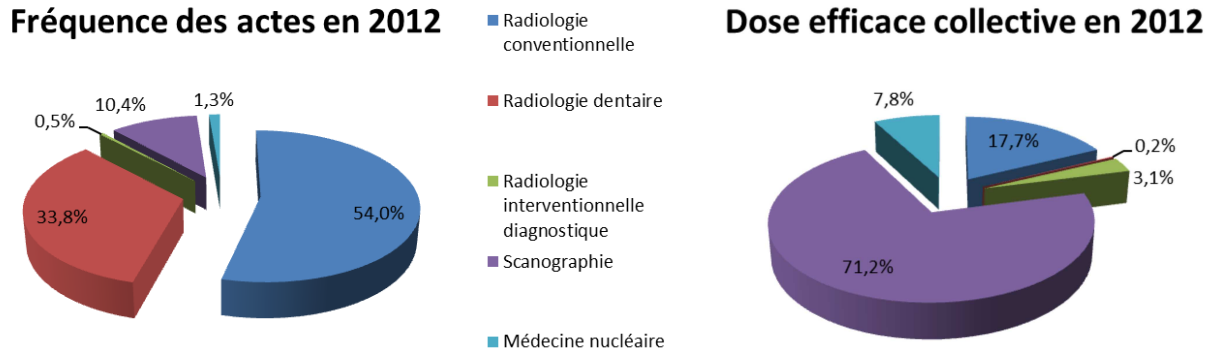


FIGURE 1.9 – Répartition de la fréquence des actes et de la dose efficace collective par type d'exploration diagnostique, France entière, 2012

On constate ainsi que la majeure partie de la dose efficace collective est apportée par les moyens d'imagerie utilisant les rayons X (radiographie et scanographie).

Concernant les moyens d'irradiation à visée curative, c'est à dire thérapeutique (principalement pour lutter contre le cancer), ils sont de nature et d'énergie très diverses :

- la curiethérapie, est une technique de radiothérapie qui fait appel à des éléments radioactifs qui seront disposés au contact de la tumeur. Les radioisotopes utilisés sont le césium (^{137}Cs), l'iode (^{125}I , ^{131}I) ou encore l'iridium (^{192}Ir), qui sont des émetteurs γ . Ils présentent, respectivement des γ de : 662 ; 380 ; 35,5 et 27,4 ; 364 keV. Ils se présentent sous la forme de petits fils ou grains gainés pouvant être chirurgicalement implantés sur le patient pour une durée définie.
- la radiothérapie qui utilise des rayons X ou des électrons. L'accélérateur d'électrons est disposé sur un bras mobile, les électrons étant accéléré grâce à une haute tension (6 – 25 MV). Le faisceau d'électrons est collimaté sur une anode tournante qui générera les rayons X de haute énergie, le champ d'irradiation est conformé à la tumeur grâce à un système de lames pilotables.
- la hadronthérapie qui utilise des hadrons : protons (d'une énergie de 65 à 240 MeV) ou ions carbone. Le profil de dépôt d'énergie des hadrons a l'avantage de présenter un pic de Bragg, et donc un dépôt de dose à une profondeur donnée.

Pour les applications médicales, les fibres optiques ne présentent pas d'intérêt en tant que vecteur de communication. Elles pourraient par contre être utilisées comme éléments de déport ou même comme éléments sensibles à la base de dosimètres ponctuels et/ou distribués. Ce genre de capteurs étant nécessaire pour le contrôle qualité des faisceaux utilisés dans le milieu médical.

1.1.2.2.2 Le milieu nucléaire

L'industrie nucléaire est le domaine des hautes à très hautes énergies, avec tous les types de rayonnements possibles : photons, neutrons, protons, particules α , produits de fission (éléments lourds excités)...

On trouvera ainsi divers types d'installations nucléaires :

- Les réacteurs nucléaires, ils utilisent des neutrons pour activer la fission. Cette réaction nucléaire génère des produits de fission radioactifs (atomes de Z inférieur à l'uranium), des photons, des électrons, et des neutrons. Dans certains réacteurs comme à l'institut Laue–Langevin (Grenoble), ces neutrons sont redirigés sur des lignes de faisceaux neutroniques utilisés pour des caractérisations de matériau.
- Les accélérateurs de particules. Par exemple au CERN, le LEP (Large collisionneur Electron Proton) qui fut remplacé par le LHC (Large Hadron Collisionneur) en 2008, présente des flux neutroniques ainsi que des flux photoniques dans la galerie de l'accélérateur. Le but de cette installation géante est de faire entrer en collision des électrons et des protons à haute énergie (grande vitesse). Outre les rayonnements ionisants libérés lors des collisions (bosons de jauge (photon, gluon), quarks, leptons (électrons, muons, neutrino), ...), ce sont les particules accélérées elles-même qui vont rayonner des photons ionisants (rayonnement synchrotron). Des débits d'équivalent de dose air sont mesurés pour les photons et les neutrons [34]. En appliquant un facteur de pondération du rayonnement on peut remonter aux débits de dose absorbés (ce facteur vaut 1 pour les photons et 2.5 pour les neutrons). On a par exemple mesuré lors de la montée à 100 GeV en 1999, des débits de dose de 43 mGy/h pour les photons et de 25.5 μ Gy/h pour les neutrons.
- les expériences à haute énergie. Représenté par deux projets : ITER (Réacteur Thermonucléaire Expérimental International : fusion par confinement magnétique) et le LMJ (Laser Méga Joule : fusion par confinement inertiel). Ces deux installations destinées à la fusion visent à convertir du deutérium et du tritium en énergie. La fusion produira aussi des rayonnements tels que des particules γ et des neutrons.
- les sites de stockage de déchets radioactifs, où sont entreposés des produits issus des réacteurs nucléaires (produits de fissions, matériaux activés ...). Ces produits étant plus ou moins actifs donc radioactifs et dosants, nécessitant un stockage approprié.

Dans toutes ces installations nucléaires, la fibre optique pourra être utilisée pour transférer de l'information à haute vitesse ou en tant que capteur.

1.1.3 Rappels sur les interactions rayonnement matière

La dégradation des fibres optiques est consécutive à la formation de Centres Colorés (CC) qui, comme nous allons le montrer, sont formés lors de la "redistribution" de charges. C'est à dire la modification de la valence de centres précurseurs du fait de l'ionisation du milieu.

Nous allons ici détailler les différences fondamentales dans les interactions entre les divers rayonnements et la matière. Ces rayonnements cèdent une partie ou la totalité de leur énergie au milieu qu'ils traversent par interaction avec cette matière, laquelle va subir des modifications. La matière étant un ensemble d'atomes composés de noyaux (chargés positivement et massifs) et d'électrons (chargés négativement, légers et infiniment plus nombreux).

Quelle que soit sa nature, un rayonnement sera qualifié d'ionisant, s'il est en mesure d'arracher des électrons à la matière, transformant ainsi certains atomes en ions.

1.1.3.1 Rayonnement particulaire

Les rayonnements particuliers peuvent être constitués de protons, neutrons, électrons ou d'autres particules issues de la physique subatomique. Dans cette thèse leurs représentants sont les protons d'une fluence de $2,14 \cdot 10^{11} \text{ p} \cdot \text{cm}^{-2}$ et d'une énergie de 62 MeV. Les rayonnements particuliers interagissent avec les électrons et les noyaux en transférant de l'énergie au milieu traversé, il existe deux types d'interactions :

- avec les électrons : excitation et/ou ionisation.
- avec le noyau : diffusion élastique/inélastique, Brehmsstrahlung (rayonnement de freinage), création de paires.

Le transfert d'énergie issu de ces interactions est appelé perte d'énergie moyenne ou pouvoir d'arrêt et noté dE/dx . Cette perte d'énergie par unité de longueur est donnée par l'équation (1.3) :

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{total} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{electronique} + \left. \frac{dE}{dx} \right|_{nucleaire} \quad (1.3)$$

Pour des particules chargées la perte d'énergie moyenne dE/dx est donnée par la formule de Bethe–Bloch (1.4).

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{m_e c^2} \frac{e^4}{4\pi\epsilon_0} \frac{n_e z^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2}{I} \right) - \beta^2 - \frac{\delta}{2} \right] \quad (1.4)$$

Avec n_e la densité d'électrons atomiques ($n_e = Z\rho N_A/A$ ou A est le nombre de nucléons, Z le numéro atomique du matériau, N_A le nombre d'Avogadro et ρ la densité), I le potentiel moyen d'ionisation, z le nombre de charges du projectile, m_e la masse de l'électron, $\delta/2$ une correction de "densité", $\beta=v/c$ et $\gamma=1/\sqrt{(1-\beta^2)}$.

Ces pouvoirs d'arrêt sont des valeurs standardisées pour différents matériaux. Nous pouvons les retrouver sur le site de référence du NIST (National Institute of Standards and Technology) qui fournit de nombreuses valeurs de référence dans le domaine de la physique. Le NIST donne accès à des programmes de calcul des pouvoirs d'arrêt : *PSTAR* [35] pour les protons et *ESTAR* [36] pour les électrons. Grâce à ces deux programmes nous avons obtenu la relation entre le pouvoir d'arrêt et l'énergie (Figure 1.10) ainsi qu'entre le parcours dans la matière et l'énergie (Figure 1.11).

Dans le cas des protons, nous constatons d'après la Figure 1.10a que le pouvoir d'arrêt est dominé par la perte d'énergie électronique, la perte d'énergie nucléaire étant négligeable à 62 MeV. Ainsi l'énergie déposée dans le milieu est majoritairement due aux collisions inélastiques avec les électrons. Ces processus sont plus probables que les interactions avec le noyau, et même si chaque collision transmet très peu d'énergie, le nombre très élevé de ces dernières conduit à un rapide épuisement de l'énergie totale de la particule chargée. La particule lourde cède son énergie à la matière lors de collisions avec les électrons atomiques de la cible, créant ainsi des atomes excités. Cette excitation se caractérise par le passage d'un électron sur un niveau non occupé, l'atome peut par la suite se désexciter ou non, en émettant un photon qui, à son tour, peut conduire à une ionisation de la matière. La collision peut aussi donner naissance directement à des ionisations par

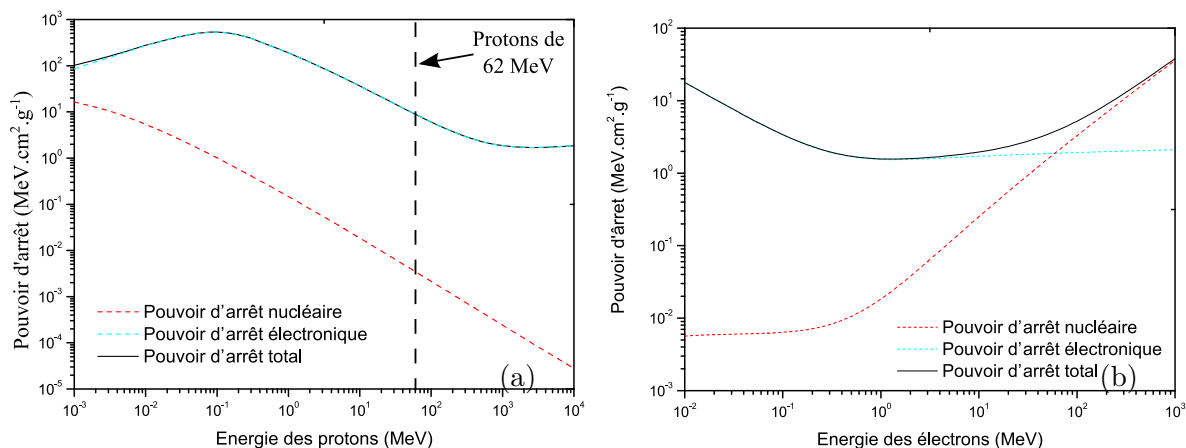


FIGURE 1.10 – Pouvoir d'arrêt des protons (a) et des électrons (b) dans SiO_2

éjection d'un électron hors de l'atome.

Ce pouvoir d'arrêt permet, en connaissant le matériau traversé par la particule chargée, de déterminer le parcours de cette dernière. C'est à dire la profondeur de pénétration de la particule (Figure 1.11), dans le cas de nos protons de 62 MeV, la particule chargée traverse environ 2 cm.

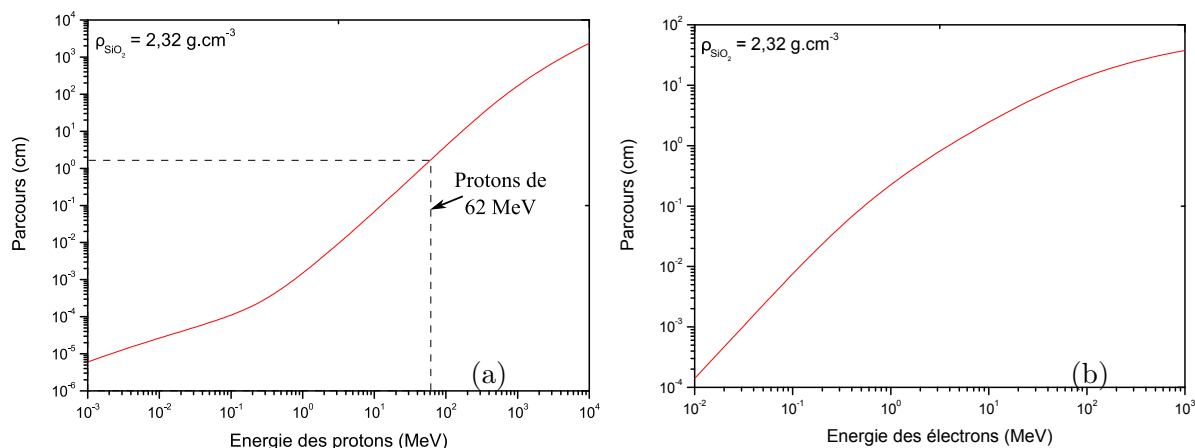


FIGURE 1.11 – Parcours moyen des protons (a) et des électrons (b) dans SiO_2

Ainsi étant donné que par chocs successifs la particule chargée perd peu à peu de l'énergie, elle va alors être ralentie dans la matière, créant ainsi plus d'ionisation en fin de parcours (pic de Bragg). En utilisant la formule (1.4), on obtient le graphique représentant la perte d'énergie en fonction de la profondeur dans le matériau (Figure 1.12).

Les particules chargées peuvent interagir avec le noyau, soit par des collisions élastiques particules chargées – noyau (en fin de parcours) soit par collisions inélastiques rayonnement de freinage (Bremsstrahlung). Les collisions élastiques auront lieu pour des protons d'énergie inférieure à 1 MeV. Elles sont caractérisées par une conservation de l'énergie cinétique totale, il y a un échange de quantité de mouvement entre les protons et la matière, la particule est sensiblement déviée de sa trajectoire et repoussée par le champ coulombien du noyau. L'énergie de recul reçue par le noyau est globalement suffisamment petite pour être considérée comme négligeable. Le rayonnement de freinage se produit pour des protons de hautes énergies. Il est lié au fait que la particule chargée est freinée et déviée par le champ coulombien des noyaux, rayonnant ainsi un flux de photons dont

le spectre est continu.

Pour des énergies de l'ordre de la centaine de MeV, des réactions nucléaires sont possibles. Conduisant à la création de paires protons – neutrons voir même à des réactions aboutissant à la disparition de la particule incidente.

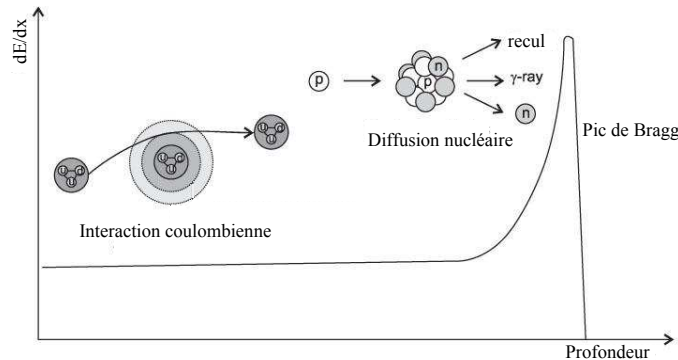


FIGURE 1.12 – **Pic de Bragg pour des protons d'après Park [37]**

1.1.3.2 Rayonnement électromagnétique

Les rayonnements électromagnétiques sont composés des photons qu'ils soient γ ou des rayons X. Si leur énergie est suffisante, ils produiront des ionisations ou excitations. Les mécanismes d'interaction entre les rayonnements électromagnétiques et la matière seront principalement de trois types :

- effet photoélectrique.
- effet compton.
- effet de matérialisation : création de paires électron - positon.

Chacun de ces processus aboutira à un transfert de l'énergie du photon, plus ou moins complet, en énergie cinétique pour les électrons. Ces processus seront très sensibles à l'énergie du photon incident mais aussi au numéro atomique du matériau qui absorbe les photons, comme le montre la Figure 1.13.

L'effet photoélectrique, c'est une véritable absorption de toute l'énergie du photon. Le photon incident va interagir avec un électron des couches profondes de l'atome, il va percuter l'électron, l'arracher à son orbite et lui communiquer une énergie cinétique. La lacune laissée sera comblée par un électron libre du milieu ou par un électron d'une couche plus externe. Ce remplacement sera accompagné d'une libération d'énergie sous la forme soit d'un photon de fluorescence soit communiqué à un électron (électron Auger dont l'effet dominera dans le cas des atomes légers : carbone, azote, oxygène).

L'effet compton décrit quant à lui la diffusion de photons sur des électrons libres ou peu liés des couches externes. Le photon incident γ_i va collisionner avec un électron donnant naissance à un photon et un électron. Ce dernier, appelé électron Compton va acquérir une énergie cinétique et le photon émis γ_e sera émis avec un angle θ par rapport à la direction du photon incident. L'électron Compton est toujours projeté vers l'avant par

conséquent le photon γ_e peut être rétro-diffusé.

La matérialisation en paire électrons – positons se produit pour des photons de haute énergie ($E \geq 2m_e c^2 = 1,022 \text{ MeV}$). Elle aura lieu à proximité du noyau, dans le champ coulombien de celui-ci, le photon va se matérialiser sous la forme d'une paire : un électron et un positon. Tous deux auront la même masse et la même énergie cinétique. L'électron sera libre et pourra se lier à un atome, alors que le positon lorsqu'il rencontrera un électron va s'annihiler en se transformant en deux photons γ d'énergies égales à 511 keV mais émis en sens opposé.

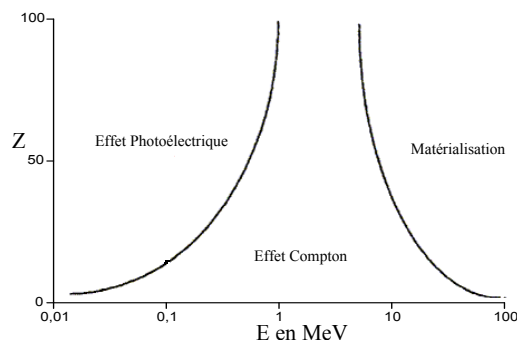


FIGURE 1.13 – Interactions des photons avec la matière en fonction de l'absorbeur

Ces divers rayonnements et interactions seront ceux qui ont lieu lors de nos irradiations. Mais ce seront aussi ceux que l'on retrouvera dans les environnements radiatifs auxquels nos applications sont dédiées : l'environnement spatial, le milieu nucléaire ou encore le milieu médical. Ce sont les ionisations qui seront responsables de la dégradation de la matière.

Il est intéressant de noter que lorsque l'on parle d'ionisations, on parle d'électrons, mais en réalité on forme des "paires" électrons trous. Nombres de défauts seront reliés à la présence de ces trous. Toutes les irradiations conduisent à la génération de paires comme le montre la Figure 1.14 issue d'un article de revue de D. Griscom [38], ce sont les étapes suivantes qui varient d'un atome à l'autre et en fonction de l'environnement.

1.2 La matrice et les différents co-dopants

Cette thèse est orientée vers l'étude de fibres optiques pour les télécommunications, entre autres pour le domaine spatial. La matrice hôte de l'ion Yb^{3+} peut être de diverses natures. Dans le cas des FDY étudiées dans cette thèse, cette matrice est un verre de silice (SiO_2). Du fait de sa structure amorphe, le verre présente de nombreux défauts intrinsèques. En raison de la faible solubilité des Terres Rares dans la silice, divers co-dopants tels l'aluminium (Al) ou le phosphore (P) seront utilisés pour faciliter l'insertion de l'ytterbium dans la matrice. Ces co-dopants permettent de concentrer les Terres Rares (TR) dans les fibres, tout en réduisant leur agrégation mais ils introduisent eux aussi des défauts structuraux. L'ensemble des défauts, qu'ils soient dus à la structure amorphe ou

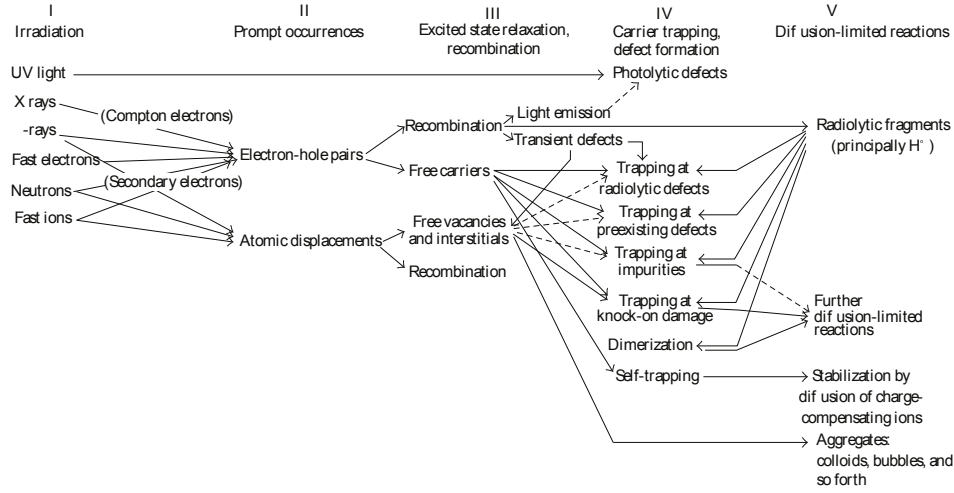


FIGURE 1.14 – Mécanismes de création des défauts sous irradiation [38]

bien liés aux dopants, jouent un rôle primordial dans la dégradation des FDY sous radiations (ionisantes ou non). Il est important d'en présenter un rapide panorama (l'énergie associée à chaque défaut est reportée dans cette partie, leurs autres caractéristiques telles la largeur à mi hauteur et la force d'oscillateur sont reportés dans l'Annexe 1 : Caractéristiques principales des défauts).

1.2.1 La silice amorphe et ses défauts intrinsèques

Avant d'introduire les divers défauts qualifiés d'intrinsèques, il est utile de s'intéresser à la matrice hôte qu'est la silice. Le dioxyde de silicium (SiO_2) est un composé que l'on trouve à l'état naturel sous deux formes : amorphe et cristalline. Étymologiquement le verre, la forme amorphe de la silice, est une structure différant du cristal par l'absence de symétrie ou d'organisation à longue distance. Malgré tout, le modèle structural communément adopté pour la silice amorphe est le modèle d'une matrice continûment aléatoire CRN (Continuous Random Network), qui prédit une organisation de la matrice de silice. Ce modèle élaboré par Zachariasen [39] est basé sur l'observation de la similitude des structures (liaisons et angulations) entre les formes amorphe et cristalline. Il est fait état d'un ordre à courte distance qui prédomine la structuration, avec une forme caractéristique : un tétraèdre (Figure 1.15a). Ce tétraèdre de silice est composé d'un atome de Silicium (Si) entouré par 4 Oxygènes (O), il correspond donc à une structure SiO_4 . À l'intérieur de cette unité structurale de base les angles O—Si—O mesurés font 109.5° . La matrice de silice est constituée de la juxtaposition de ces unités de base reliées entre elles par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Dans la silice cristalline la liaison entre tétraèdres, Si—O—Si, fait un angle de 144° . Pour la silice amorphe, cette liaison est statistiquement distribuée entre 120° et 180° [40]. L'unité structurale du milieu amorphe et cristallin étant la même, la structure électronique et la densité d'états sont identiques. Dans la littérature plusieurs énergies sont observées expérimentalement pour le gap : entre 8,9 eV [41] et 11,5 eV [42]. Des modélisations ont été effectuées et prédisent un gap de 9,4 – 9,6 eV [43], ce qui est en accord avec les mesures de photo-émission de Weinberg *et al.* dont les résultats fournissent une bande interdite de 9,3 eV [44].

Malheureusement cette structure du verre est un cas "idéal" où il existe un ordre à courte distance par la formation de chaînes Si—O—Si. Toute perturbation de cette struc-

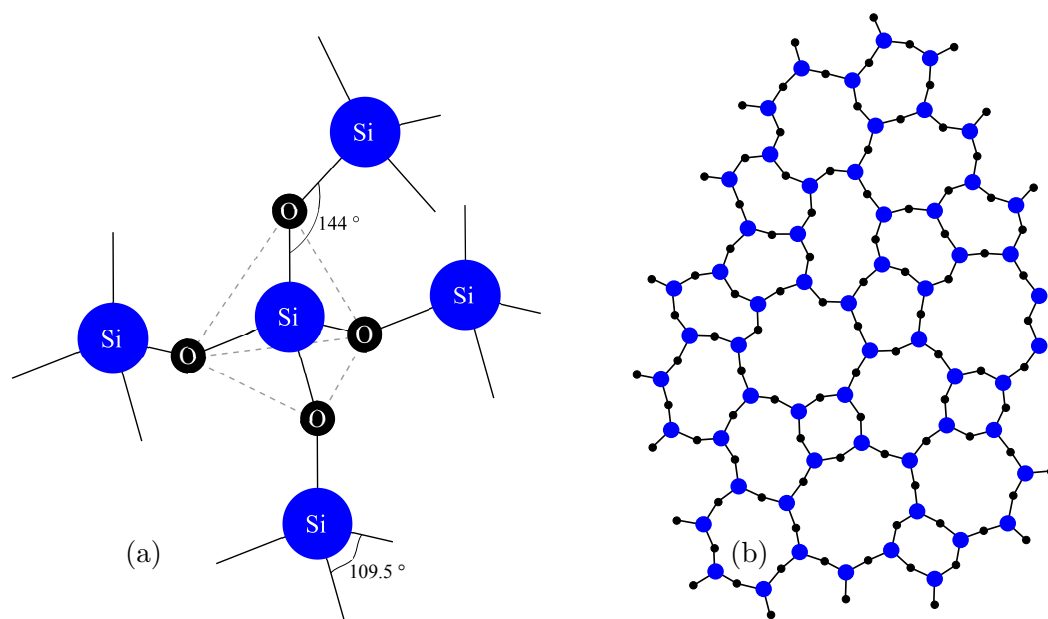


FIGURE 1.15 – Structure de la silice dans un cristal (a) et dans un verre amorphe (b) d'après [39]

ture, telle que l'absence ou la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire entre deux atomes de silicium, se traduit par la présence de défauts "intrinsèques" (liés à Si, O). Par opposition, les défauts qui sont des conséquences du procédé de fabrication : ajout de dopants et/ou co-dopants (H, Cl, Al, P ...) seront qualifiés d'extrinsèques. Ces défauts, qui ont été intensément étudiés depuis les années 50 conduisent à l'apparition de nouveaux niveaux localisés dans le gap. Ils jouent un rôle primordial quant aux pertes optiques par absorption. Soit ils sont eux-mêmes "optiquement actifs", c'est à dire responsables d'une absorption aux longueurs d'onde de travail, soit ils sont les précurseurs de Centre Optiquement Actif (COA). La conversion des précurseurs en COA intervient dans ce cas lors d'une modification de valence, à la faveur d'une réaction d'ionisation des précurseurs. Cela peut résulter d'une Photo-Ionisation (PI) directe par des photons de faible énergie (comme par exemple ceux de radiations guidées dans la fibre), ou bien d'une capture d'électrons ou de trous préalablement libérés par une radiation ionisante capable de produire des excitations bande à bande (entre la Bande de Valence (BV) et la Bande de Conduction (BC)). C'est bien entendu dans ce rôle de précurseurs que les défauts de la silice, intrinsèques ou non, sont absolument déterminants dans le développement de l'atténuation photo- et/ou radio-induite des fibres optiques, et notamment des FDY.

Les défauts sont également associés aux propriétés de luminescence de la matrice. Certains présentent aussi des propriétés magnétiques (para- ou dia-magnétique) selon qu'ils possèdent ou non un électron non apparié.

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les structures et les propriétés physiques de ces défauts, telles que décrites dans la littérature. Les défauts intrinsèques peuvent être classés en deux grandes catégories : les centres liés à l'absence d'atome d'oxygène (Si-E' et Centre Déficient en Oxygène (ODC)) et les centres reliés à la présence d'un atome d'oxygène localement en excès (centre à oxygène non pontants NBOHC), radical peroxyde (POR), liaison peroxyde (POL), la molécule d'ozone, l'oxygène moléculaire et les trous auto-piégés (STH)).

- ✧ **Les centres Si–E'** Ce sont les défauts les plus largement étudiés dans la silice amorphe (a-SiO₂), depuis leur découverte en 1956 par R.A. Weeks dans un échantillon de quartz α irradié aux neutrons [45]. Ils sont notés $\equiv\text{Si} \cdot$ et correspondent à une lacune d'oxygène laissant un électron non apparié dans une orbitale sp^3 , représenté par la flèche sur la Figure 1.16a [46]. Ils existent sous plusieurs formes : E'_α [47], E'_β [48], E'_γ et E'_δ [48–50]. Ils ont tous la même structure, mais diffèrent par le second voisin de l'atome de silicium et leurs propriétés spectroscopiques qui dépendent de leur processus de génération.

Les centres Si–E' sont des défauts paramagnétiques pour lesquels un intense signal en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sera observé, typiquement comme sur la Figure 1.16b, où le facteur de landé caractéristique des centres Si–E' est $g = 2,0010$ et $g = 2,0020$ [51]. Sur le plan optique, les centres Si–E' présentent une bande d'absorption centrée à 5,8 eV [52, 53].

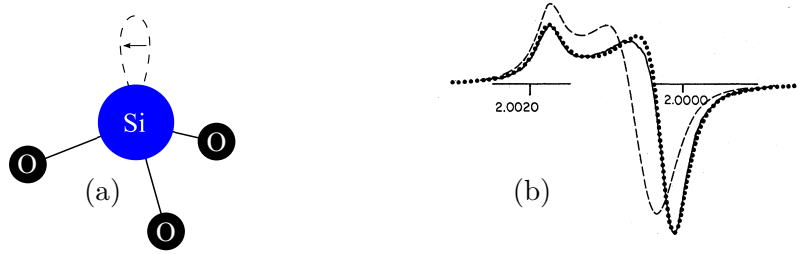


FIGURE 1.16 – La structure d'un centre Si–E' (a) et le spectre RPE caractéristique des E'_γ (b) d'après Griscom [54]

- ✧ **Les Centres Déficients en Oxygène (ODC)** Les ODC apparaissent sous deux formes : ODC(I) et ODC(II), qui sont toutes deux diamagnétiques et ne sont donc pas observables en RPE .

✧ ODC(I)

Aussi appelés lacunes d'oxygène neutre, il sont notés $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ et consistent en la liaison entre deux atomes de silicium, sans l'intermédiaire d'un atome d'oxygène (Figure 1.17 d'après [52, 53]). Les ODC(I) sont caractérisés par une forte bande d'absorption centrée à 7,6 eV [52, 55].

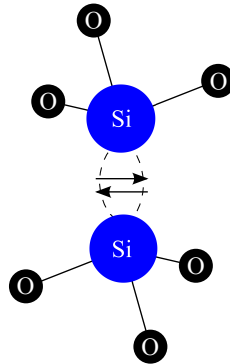


FIGURE 1.17 – La structure du centre ODC(I)

✧ ODC(II)

Aussi appelés atomes de silicium divalents, ils sont notés $=\text{Si}:$ et correspondent à un atome de silicium lié à deux oxygènes, avec un doublet d'électrons non liants (Figure 1.18a) [52,53]. Les ODC(II) sont caractérisés par une faible bande d'absorption centrée à 5,03 eV, mais aussi par deux bandes d'émission à 2,7 et 4,4 eV [52,53]. Ces deux bandes de photoluminescence étant respectivement liées à des transitions triplet–singulet (T_1-S_0) et singulet–singulet (S_1-S_0) du même défaut (Figure 1.18b) [52].

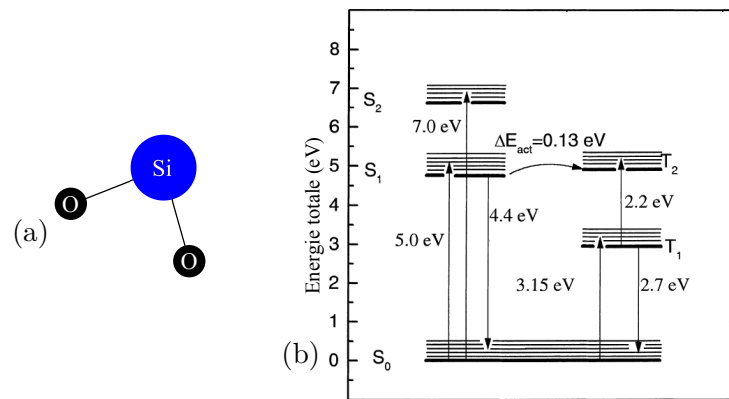


FIGURE 1.18 – La structure du centre ODC(II) (a) et le schéma énergétique (b) de ce centre d'après Skuja [52]

✧ Les centres à oxygène non pontant (NBOHC) Le terme de NBOHC désigne un défaut de la silice où un atome de silicium est lié à un oxygène non pontant (Figure 1.19a), c'est à dire à une structure de type $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$. Ce sont des défauts paramagnétiques (Figure 1.19b) dont les valeurs de g sont : 2,0010 ; 2,0095 et 2,08 [52]. Les NBOHC présentent trois bandes d'absorption à 2 eV, 4,8 et 6,8 eV [56]. Skuja a également mis en évidence la présence d'une bande semi-continue s'étendant de 4 à 8 eV [57]. Une étroite bande de luminescence centrée à 1,9 eV est attribuée à ces centres [58].

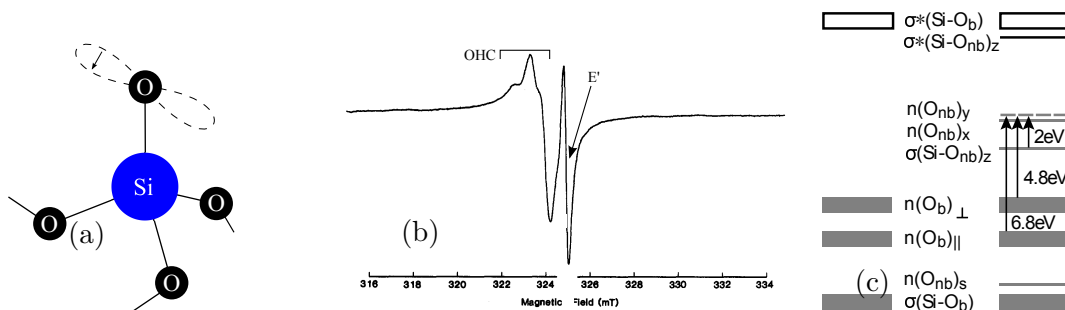


FIGURE 1.19 – La structure d'un centre NBOHC (a), son spectre RPE caractéristique (b) d'après Griscom [59] et le schéma énergétique de ce centre (c) [60]

- ✧ **Les liaisons peroxydes (POL)** La liaison peroxyde est notée $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ et correspond à deux atomes de silicium reliés par deux atomes d'oxygène (Figure 1.20). Une faible bande d'absorption centrée à 7,1 eV [61] est associée à cette liaison d'après Skuja *et al.*, alors que Kuzuu *et al.* rapportent une bande d'absorption centrée à 3,77 eV [62].

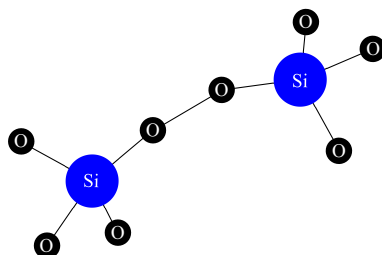


FIGURE 1.20 – La structure d'un POL

- ✧ **Les radicaux peroxydes (POR)** Les radicaux peroxydes sont structurellement proches des liaisons peroxydes. Ils sont notés $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ et correspondent à une molécule d'oxygène liée à un atome de silicium avec un électron non apparié délocalisé sur un des atomes d'oxygène (Figure 1.21a) [63, 64].

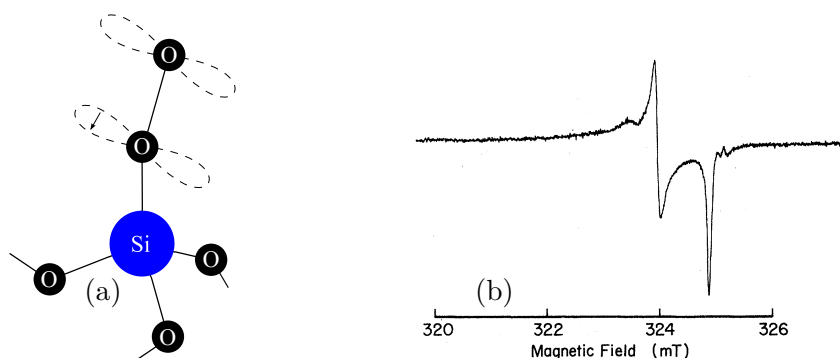


FIGURE 1.21 – La structure du radical POR (a) et son spectre RPE caractéristique (b) d'après Griscom [65]

Ces radicaux sont paramagnétiques et sont observables en RPE (Figure 1.21b) pour des valeurs de g : 2,0018 ; 2,0078 et 2,067 [52]. Une large bande d'absorption centrée à 5,3 eV leur est assignée [53], tout comme deux autres bandes à 1,97 et 7,6 eV, dont les émissions sont à 1,55 et 0,827 eV [52].

- ✧ **Les trous auto-piégés (STH)** Les STH (Self Trapped Holes) sont des défauts intrinsèques métastables dans la silice. Ils sont responsables de la plupart des absorptions dans l'infrarouge pour les verres contenant peu de radicaux OH [38]. Il existe deux variantes de STH (STH1 et STH2) respectivement représentés par les Figures 1.22a et 1.22b.

Les STH1 peuvent virtuellement se former partout dans le verre, du fait du potentiel de piégeage de trou de ce dernier. Les STH2 sont quant à eux beaucoup plus rares car les sites précurseurs capables de piéger les trous pour former ces STH2 présentent une structure locale de quartz α [38]. Ce sont tous les deux des défauts paramagnétiques observables en RPE (Figure 1.22c). Les bandes d'absorption optique qui

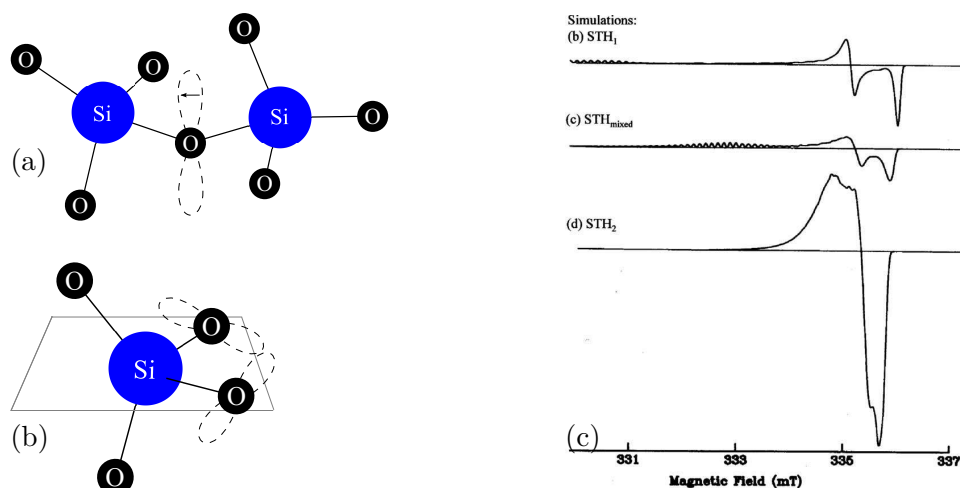


FIGURE 1.22 – La structure des centres STH1 (a) et STH2 (b) et leurs spectres caractéristiques en RPE (c) d'après Griscom [66]

leurs sont attribuées varient sensiblement selon qu'ils sont caractérisés dans un verre massif ou dans une fibre. Sasajima *et al.* rapportent des bandes centrées à 2,60 et 2,16 eV pour les centres STH1 et STH2 respectivement dans un verre massif [67]. Les valeurs établies par Griscom dans une fibre optique sont inférieures, autour de 1,63 et 1,88 eV respectivement [66].

Il est utile de noter que ces défauts ont été observés initialement à basse température (70 K), mais d'après Griscom [68] le défaut "STH_{mixed}" qui correspond à la structure observée sur le spectre à haute puissance de la seconde harmonique, est presque stable à température ambiante. Ce défaut STH n'est que faiblement recuit jusqu'à une température de 300 K, ce qui est représenté sur la Figure 1.23.

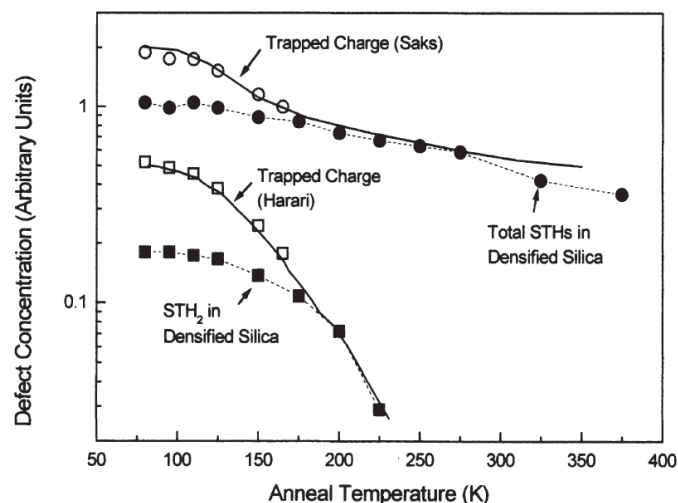


FIGURE 1.23 – Courbes représentant un recuit isochrone des STH (Griscom [68])

✧ L'oxygène moléculaire interstitiel

Ce défaut est introduit dans les verres dits "riches en oxygène" lors de la fabrication ou lors d'irradiations à forte dose. Il est noté O=O et est caractérisé par une bande d'absorption au delà de 7 eV [52,69,70]. Une émission infrarouge leur est attribuée : 0,975 eV (1272 nm) [71].

✧ Les molécules d'ozone interstitiel

Comme le défaut précédent, les molécules d'ozone (O_3) peuvent être présentes dans des verres riches en oxygène, elles sont notées : $O-O-O$ et présentent une large bande d'absorption centrée à 4,8 eV [52].

✧ Les centres H1

A ces nombreux défauts intrinsèques, il faut rajouter un défaut lié au procédé de fabrication : le centre H(I). Ce défaut est l'analogue d'un centre Si-E' mais avec un atome d'hydrogène remplaçant un atome d'oxygène (Figure 1.24a). Ce défaut est observé en RPE, il est constitué d'un doublet espacé de 7,4 mT [72, 73]. Il présente également une bande d'absorption optique centrée à 4,9 eV d'après Skuja [53].

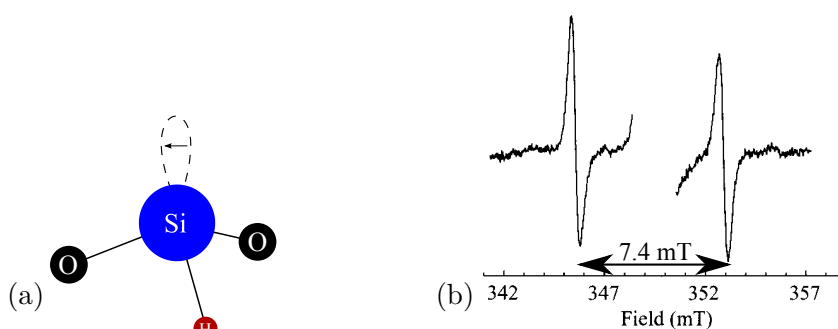


FIGURE 1.24 – La structure d'un centre H(I) (a) et son spectre caractéristique en RPE (b) d'après Agnello [73]

✧ Résumé et interconversions entre défauts

Tous ces défauts intrinsèques ont été largement étudiés et ont fait l'objet de nombreuses publications [38, 52]. La Figure 1.25 tirée de l'article de revue de Skuja [52] illustre les principales interconversions attendues entre ces défauts. La Figure 1.26 fournit un résumé des bandes d'absorption et d'émission des défauts présentés [52].

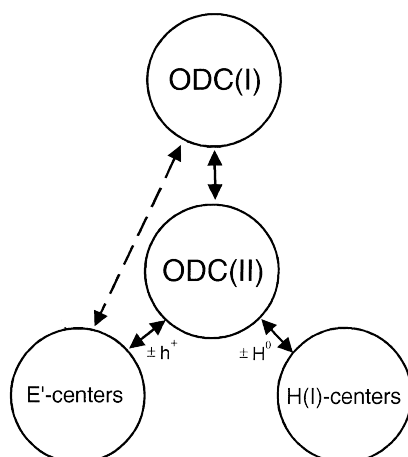


FIGURE 1.25 – Résumé des interconversions possibles entre quelques défauts intrinsèques dans la silice d'après Skuja [52]

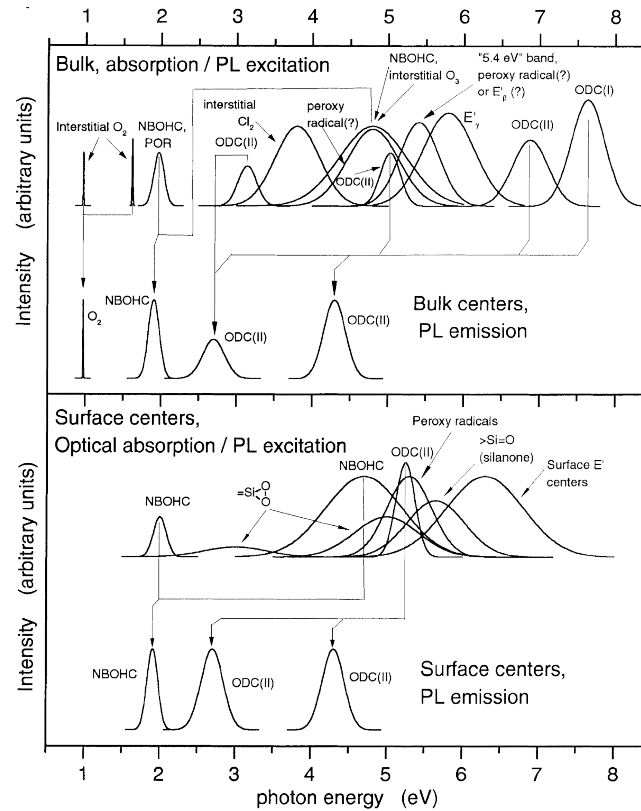


FIGURE 1.26 – Résumé des principales bandes d'absorption et de photoluminescence des principaux défauts intrinsèques dans la silice d'après Skuja [52]

✧ Génération sous radiation

L'étude des défauts et de leur structure est importante car elle permet d'envisager les procédés de génération de ces défauts sous radiation, avec par exemple la création de paires SiE'–NBOHC [74, 75] schématisée sur la Figure 1.27. Cette paire de défauts en se recombinant et en présence d'électrons et d'atomes d'oxygène peut se transformer en POR et centres E'_γ.

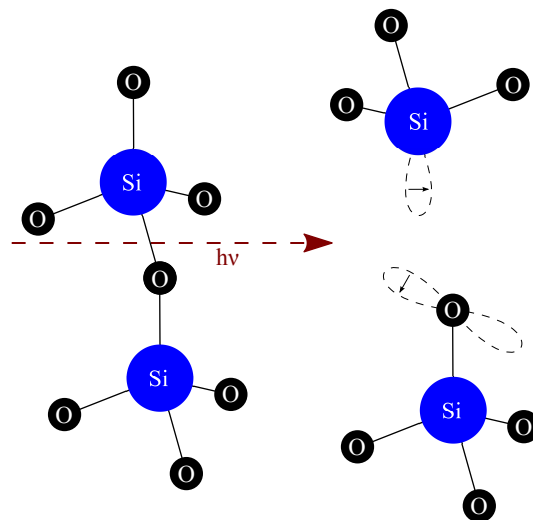


FIGURE 1.27 – La génération de paire Si–E' – NBOHC sous irradiation

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux défauts induits par les co-dopants ajoutés à la silice. Ce sont principalement l'aluminium et le phosphore qui sont utilisés pour faciliter l'incorporation du dopant principal (l'ytterbium). Pour Arai *et al.* [76], ces deux éléments permettent de réduire la formation d'agrégats de TR, mais les verres phosphorés semblent représenter un meilleur milieu pour les lasers. Pour Monteil *et al.* l'aluminium n'apporte pas une réduction de l'agrégation de la TR mais plutôt une modification de la structure environnante des ions luminescents en une sorte de phase pré-cristalline [77]. Des expériences de RPE tendent notamment à prouver que le co-dopage phosphore permet de limiter l'agrégation, en entourant complètement la TR [78].

Pour l'environnement radiatif auquel nous nous intéressons particulièrement dans cette thèse, une autre TR, le cérium sera utilisé en tant que co-dopant.

1.2.2 Les défauts liés à l'aluminium

L'aluminium s'insère dans la matrice de silice en se substituant d'un atome de silicium. La structure de base qui en résulte conserve un caractère tétraédrique comme illustré par la Figure 1.28, dans le cas du quartz [79,80].

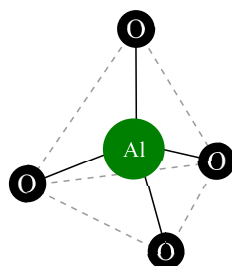


FIGURE 1.28 – La structure tétraédrique résultant de l'insertion de l'aluminium dans le quartz

Contrairement aux défauts intrinsèques de la silice très largement documentés, les défauts liés à l'aluminium ont été beaucoup moins décrits. Les centres les plus communément admis sont : les centres à trou lié à l'aluminium et l'oxygène (les centres AlOHC) et les lacunes d'oxygène sur un atome d'aluminium (les centres Al-E').

✧ Les centres AlOHC

Ces défauts sont qualitativement similaires aux centres NBOHC et présentent donc une structure de type $\equiv\text{Al}-\text{O}\cdot$ (au lieu de $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$). Ils correspondent aussi à un trou piégé sur un atome d'oxygène non-pontant (Figure 1.29a). Pour Laguta *et al.* [81], ce trou est localisé sur une orbitale $2p_\pi$ perpendiculaire au plan Al-O-Al (observation dans un cristal YAlO_3). Les centres AlOHC sont paramagnétiques, leur spectre RPE [82] présente 6 structures équidistantes (Figure 1.29c haut) répondant de l'interaction hyperfine [54, 81, 83–86]. On trouve 3 valeurs de g associées à ces défauts dans la littérature : 2,0028 ; 2,0143 et 2,0440 [81]. Les bandes d'absorption optique sont quant à elles centrées autour de 2,3 et 3,2 eV [85]¹. Une bande d'absorption à 2,5 eV, associée à ce centre à également été observée dans le quartz [87].

1. Une troisième bande centrée à 4,9 eV existe mais elle est non assignée (AlOHC ou Al-E' ?)

✧ Les centres Al–E'

Ces défauts sont qualitativement similaires aux centres Si–E' [85, 88, 89] et présentent donc une structure de type $\equiv\text{Al} \cdot$. Leur nature paramagnétique les dote d'un spectre RPE caractéristique composé là encore de 6 raies espacées d'environ 50 mT (Figure 1.29c bas). On leur associe une bande d'absorption centrée à 4,1 eV [85].

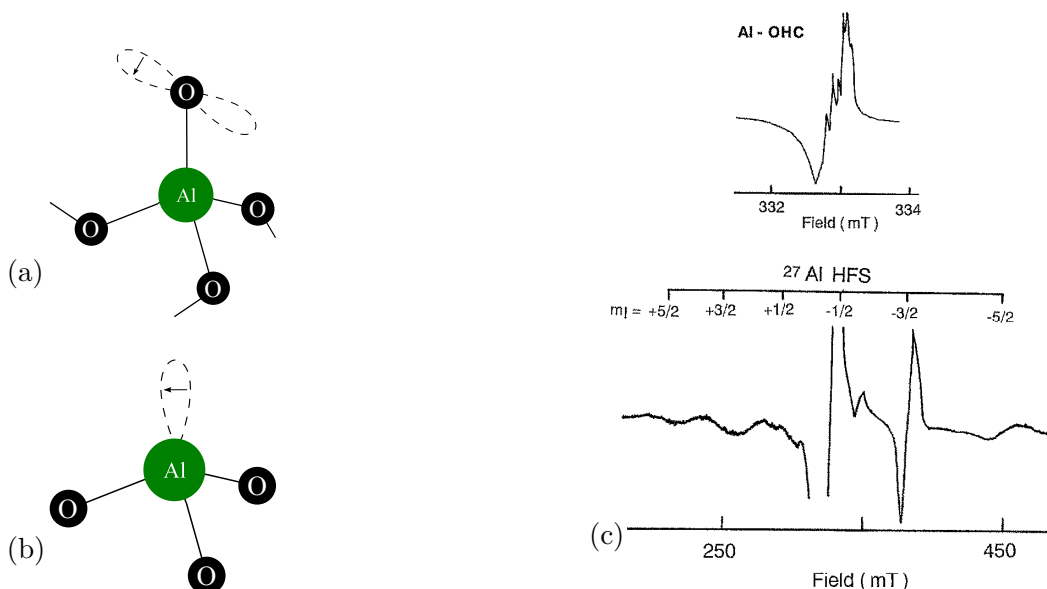


FIGURE 1.29 – Structure des centres AlOHC (a) et des centres Al–E' (b) et spectres caractéristiques en RPE (c) d'après Hosono [85]

✧ Génération sous irradiation

Pour Hosono *et al.* [85], les centres AlOHC et Al–E' sont générés par paires sous irradiation (laser ArF à 6,42 eV). Ce mécanisme serait ainsi le pendant de la création par paires des Si–E' et NBOHC. Trukhin *et al.* [86] présentent la formation des centres AlOHC comme résultant d'une cascade de réactions. Une irradiation avec un laser ArF (photons à 6,42 eV) induit le piégeage de trous sur des défauts qui ont été identifiés comme étant des STH dans un verre aluminosilicate à 80 K. Cette excitation laser peut avoir lieu à distance de l'ion aluminium et des précurseurs des centres E' dans la matrice de silice. La relaxation thermique des STH relâche des trous qui vont diffuser dans la matrice pour se piéger sur les ions Al^{3+} et les ODC, conduisant à la formation des AlOHC et des Si–E' respectivement [86].

1.2.3 Les défauts liés au phosphore

De récents développements sur l'utilisation des co-dopants tendent à prouver que le phosphore est bien plus avantageux que l'aluminium [78]. Le phosphore a la capacité d'accroître la solubilité des TR dans la silice et conduit ainsi à une forte diminution de leur aggrégation. Il abaisse la température de travail de la silice lors de la fabrication, tout en élevant son indice de réfraction. Malgré ces propriétés fort intéressantes pour la réalisation de FDY fortement dopées, le phosphore présente l'inconvénient majeur d'être à l'origine de nombreux défauts optiquement actifs sous irradiation. L'introduction de phosphore

dans une matrice de silice conduit à la formation d'une structure telle que décrite par le modèle CRN : un atome de phosphore lié à 4 atomes d'oxygène (3 oxygènes pontants et le quatrième non pontant lié par une double liaison) [90, 91]. Il en résulte une structure tétraédrique du phosphore lors de son insertion dans la silice : $P_2O_5-SiO_2$ (Figure 1.30).

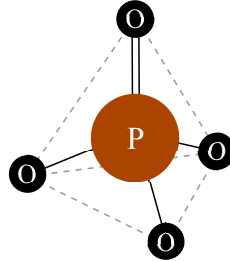


FIGURE 1.30 – La structure tétraédrique résultant de l'insertion du phosphore dans la matrice de silice

Les défauts liés au phosphore sont paramagnétiques, leur spectre RPE se présente sous la forme de doublets (2 résonances : $2I+1/2$) dont l'espacement est caractéristique de la nature précise du défaut. Ces défauts sont au nombre de 6 : deux centres à trou lié à l'oxygène et au phosphore (POHC) et les centres P1 à P4. Le précurseur de tous ces défauts n'est pas systématiquement la structure de type P_2O_5 mais peut être une configuration non stœchiométrique du phosphore introduit dans la silice [92].

✧ Les centres POHC

Les centres POHC sont deux défauts liés à la présence d'un trou piégé sur l'atome d'oxygène non pontant qui porte la double liaison avec le phosphore (Figure 1.31a et 1.31b).

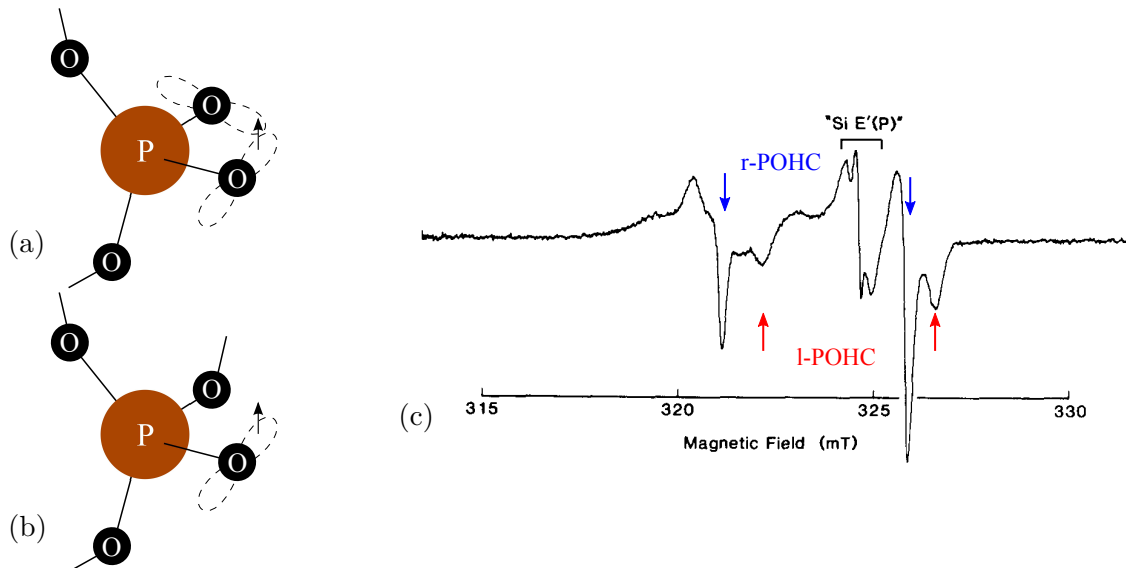


FIGURE 1.31 – La structure des centres r-POHC (a) et l-POHC (b) ainsi que leur spectre caractéristique en RPE (c) d'après Griscom [92]

En RPE, ils sont reconnaissables par un espacement de leur double résonance d'environ 5 mT [92, 93], et les deux résonances des POHC qui sont très proches (Figure

1.31c). Ils sont stables à température ambiante [94], et ont une valeur de facteur de Landé proche. Fanciulli *et al.* donne $g = 2,0082$; $2,0115$ et $2,0185$ pour les r-POHC ; et $g = 2,0032$; $2,0079$ et $2,0514$ pour les l-POHC [93]. Ces défauts présentent par ailleurs des bandes d'absorption optique à 2,3 et 3 eV pour les r-POHC [94–96] et à 2,89 et 3,82 eV [95, 96]. La Figure 1.36 présente un résumé des bandes d'absorption lié au phosphore. Dans les annexes est présentée une synthèse de ces bandes d'absorption et de leurs caractéristiques (Figure A.5 et A.2).

✧ Le centre P1

Le défaut P1 a une structure comparable à $[\text{PO}_3^{2-}]$ ($\equiv P :$) et peut être vu comme l'analogue des centres E' de la silice (Figure 1.32). Il est formé par piégeage d'un trou sur le précurseur $[:\text{PO}_3]^0$. Le doublet de P1 observé en RPE est espacé de ~ 90 mT (95 mT [92] *vs* 86 mT [95]). Il est situé entre les doublets des centres P2 et P4 comme illustré sur la Figure 1.35.

Ce défaut présente par ailleurs une bande d'absorption optique centrée à 5.9 eV d'après Ebendorff [95]. Une bande à 0,79 eV a également été associée à ce centre par Griscom [92].

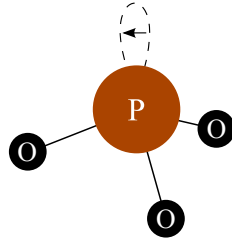


FIGURE 1.32 – La structure du défaut P1

✧ Le centre P2

Ce centre a une structure de type $[\text{PO}_4^{4-}]$. Ils correspondent à un électron piégé sur un atome de phosphore lié à 4 atomes d'oxygène (Figure 1.33).

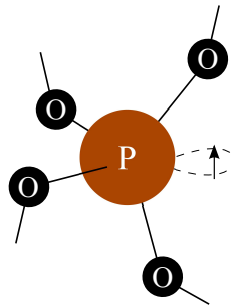


FIGURE 1.33 – La structure du défaut P2

La double résonance des centres P2 est séparée de ~ 120 mT (Figure 1.35). Les bandes d'absorption associées à ce défaut sont encore différentes selon les 2 auteurs : 4,5 eV [92] *vs* 5,12 eV [95]. Origlio *et al.* ont mis en évidence la formation de paires POHC–P2 sous irradiation [94].

✧ Le centre P3

C'est le défaut lié au phosphore le moins observé. Il a été mentionné dans les travaux de Weeks *et al* [97] sur les verres de phosphates alcalins et alcalinoterreux.

✧ Le centre P4

Le centre P4 a la structure $[\text{PO}_2^{2-}] (\equiv \text{P} :)$, il peut partager le même précurseur que le centre P1 (un P^{3+} tri-coordonné) qui permet dans un cas par piégeage d'un électron de former le centre P4 (Figure 1.34) et dans l'autre cas par piégeage d'un trou de former le centre P1. Le doublet est séparé de $\sim 30 \text{ mT}$ ([92,95]) entourant les centres E' (Figure 1.35).

Une bande d'absorption optique centrée à 4,8 eV est attribuée à ce défaut, une valeur très proche est donnée par Griscom et Ebendorff [92,95].

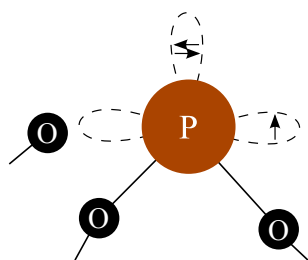


FIGURE 1.34 – La structure du défaut P4

✧ Le centre Si–E'(P)

Lorsque les phosphosilicates sont irradiés à basse température, une structure apparaît au contact des Si–E' sur le spectre RPE (Figure 1.31c). D'après Griscom, cette structure est associée à des centres Si–E' dont les premiers voisins sont des atomes de phosphore [92].

Les Figures 1.35– 1.36 synthétisent l'ensemble des caractéristiques des défauts liés au phosphore, observées respectivement en RPE et en absorption optique.

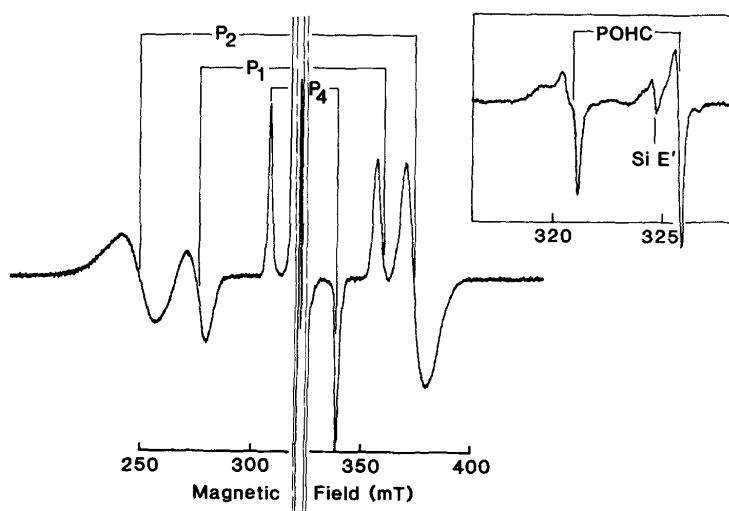


FIGURE 1.35 – Les spectres caractéristiques des défauts P1, P2, P4 et POHC en RPE d'après Griscom [92]

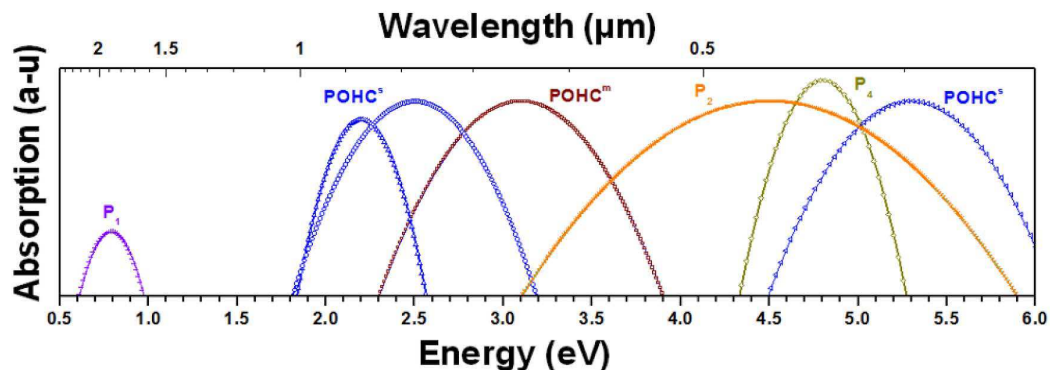


FIGURE 1.36 – Les bandes d’absorption optique associées aux défauts du phosphore d’après Girard [98]

1.2.4 Le co-dopage au cérium

L’aluminium et le phosphore sont les co-dopants les plus courants dans les fibres optiques¹, mais un co-dopage avec une autre TR, le cérium, peut aussi être envisagé. Il n’intervient pas dans la réduction de l’agrégation, ni dans l’augmentation de l’indice de réfraction, mais il réduit la sensibilité des verres aux radiations [99,100]. L’ajout de cérium dans un verre permet de réduire la sensibilité de ce dernier, que ce soit contre les photons de la pompe [101] ou contre des rayonnements ionisants [102]. Le cérium dans la silice est présent sous deux états de valence : +3 et +4. Les ions trivalents sont prépondérants dans la silice [103,104]. Un milieu oxydant est nécessaire pour augmenter la quantité d’ions tétravalents.

Comme l’ytterbium, l’ion Ce^{3+} présente diverses bandes d’absorption et d’émission liées à sa structure énergétique [105–108]. Cette dernière est aussi très dépendante de la matrice dans laquelle l’ion est inséré mais la séparation en sous niveaux Stark reste globalement conforme à celle représentée sur la Figure 1.37 pour un verre de $La-Sr_2-AlO_5$.

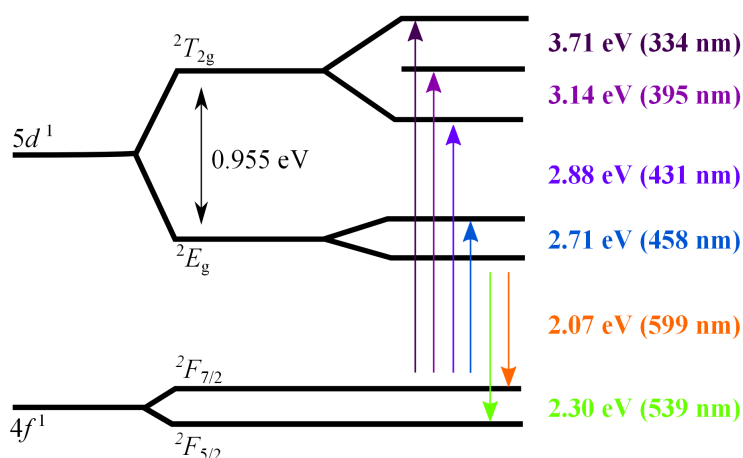


FIGURE 1.37 – Niveaux d’énergie du Ce^{3+} dans $La-Sr_2-AlO_5$ d’après le brevet déposé par Im [108]

1. Il faut ajouter aussi le germanium qui n’est pas décrit dans cette thèse car il n’entre pas dans la composition des FDY étudiées.

Concernant les verres de silice, plusieurs bandes d'absorption et d'émission ont été attribuées aux ions Ce^{3+} . Dans la silice, le Ce^{3+} présente une absorption centrée aux environs de 2,8 eV [109] ainsi qu'une émission à 2,75 eV [103, 110, 111]. Une bande d'absorption du Ce^{3+} dans des verres de silice est observée à 3,9 eV par Fasoli *et al.* [112], Gu *et al.* [103] et Brandily–Anne *et al.* [104] ainsi que par Stroud pour une valeur d'environ 3,95 eV [113].

Une autre bande d'absorption à 4.1 eV est décrite par Brandily–Anne *et al.* [104] (Figure 1.38a). Le spectre d'excitation de l'émission des transitions $d-f$ présente 4 bandes situées à : 4,15 ; 5,1 ; 5,95 et 6,7 eV [110]. On distingue ces bandes sur les spectres d'absorption (Figure 1.38b) présentés par Fasoli [112]. Pour les ions Ce^{4+} une bande d'absorption est observée à 4,8 eV [103], mais cette énergie est aussi associée à une bande de transfert de charge pour des échantillons produit dans une atmosphère oxydante [112].

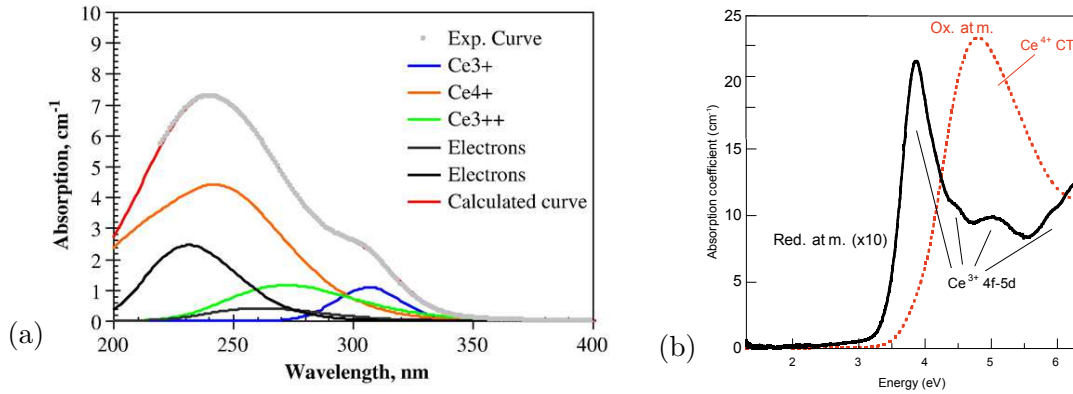


FIGURE 1.38 – La déconvolution de l'absorption d'un verre de silice fluoré multicomposant dopé cérium² (a) d'après Brandily–Anne [104] et l'absorption d'un verre de silice dopé cérium obtenu par sol–gel³ (b) d'après Fasoli [112]

Un processus *atypique* d'ionisation est décrit par Stroud [99, 113] : l'ion Ce^{3+} peut piéger des trous, à l'inverse l'ion Ce^{4+} peut piéger des électrons. Lors de l'irradiation, l'ion Ce^{3+} capte des trous et forme un défaut appelé $(\text{Ce}^{3+})^+$ et non Ce^{4+} . Les propriétés optiques du Ce^{3+} ionisé diffèrent de celles du Ce^{4+} à cause de l'environnement autour de l'ion cérium. Ces deux ions sont en effet caractérisés par des absorptions à 4,96 eV $(\text{Ce}^{3+})^+$ et 5,17 eV (Ce^{4+}) .

Engholm *et al.* ont étudié des verres dopés avec du cérium et co-dopé avec de l'ytterbium [101]. Ils ont obtenu des spectres d'absorption pour des préformes fabriquées en environnements réducteur et oxydant (Figure 1.39a). Selon Engholm *et al.*, une déconvolution du spectre d'absorption ne permet pas d'estimer la fraction $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ car la fraction représentée par chaque valence de l'ion cérium n'est pas connue. Nous avons réalisé une déconvolution de ces deux spectres avec rigoureusement les mêmes bandes d'absorption afin de mettre en évidence leurs variations. Nous avons ainsi déterminé, en calculant le rapport des intensités optiques des deux échantillons de préformes, que seule une bande centrée à 4,23 eV augmente alors que toutes les autres diminuent lors du traitement en atmosphère réductrice. Une augmentation du rapport signifie que l'échantillon contient moins d'ions Ce^{4+} et donc plus d'ions Ce^{3+} , par conséquent cette bande d'absorption à 4.23 eV peut être relié aux ions Ce^{3+} .

2. verre fluoré de composition complexe : 70 SiO_2 –15 Na_2O –5 ZnO –4 Al_2O_3 –5 NaF –1 KBr .

3. verre à base de tetraethoxysilane (TEOS) et de nitrate de Ce(III) .

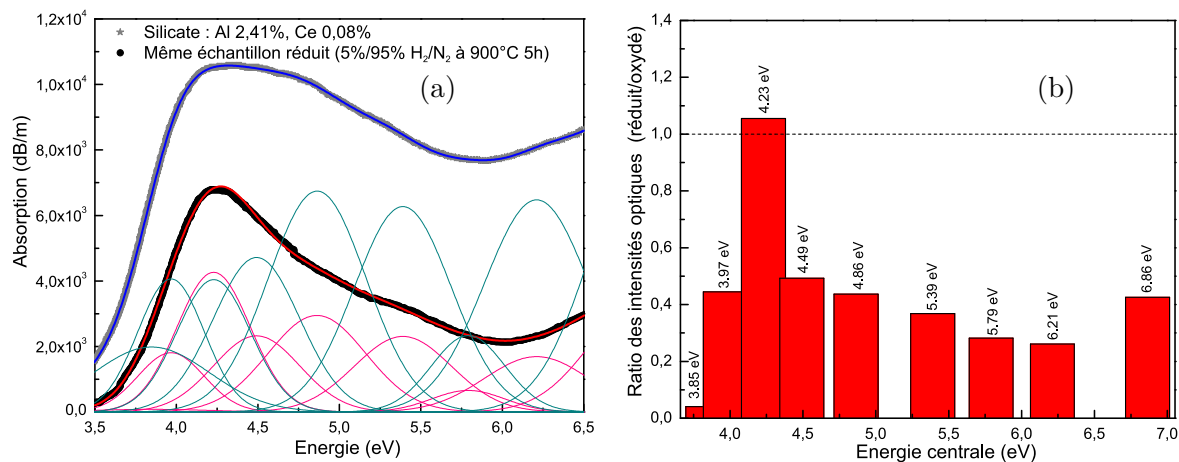


FIGURE 1.39 – Spectre d’absorptions de préformes fabriquées en atmosphère réductrice ou oxydante (a) d’après Engholm *et al.* [101] et (b) ratio des diverses bandes issues de la déconvolution des spectres d’absorption

L’émission de l’ion Ce^{3+} a été observée dans des verres en silice au travers d’expériences d’électroluminescence [114] et de photoluminescence [115]. Ces deux études différentes ont conduit à un résultat identique : une bande d’émission à 2,7 eV qui est attribuée à l’ion Ce^{3+} . Cette émission est dans le cas de l’électroluminescence générée par un courant de $30 \mu\text{A}$ (Figure 1.40a) et dans le cas de la photoluminescence induite par une excitation à 355 nm (Figure 1.40b). Sur la Figure 1.40 nous présentons les déconvolutions des spectres d’émission observés par Sun *et al.* [114] et Demos *et al.* [115]. Les différentes sous-bandes qui permettent de reconstruire la forme globale de l’émission attribuée à l’ion Ce^{3+} sont : 2,3 ; 2,6 ; 2,8 ; 2,9 ; 3 ; 3,2 et 3,4 eV. Il est utile de noter que ces bandes sont pour certaines très proches des valeurs présentées sur la Figure 1.37 même si ce n’est pas tout à fait la même matrice.

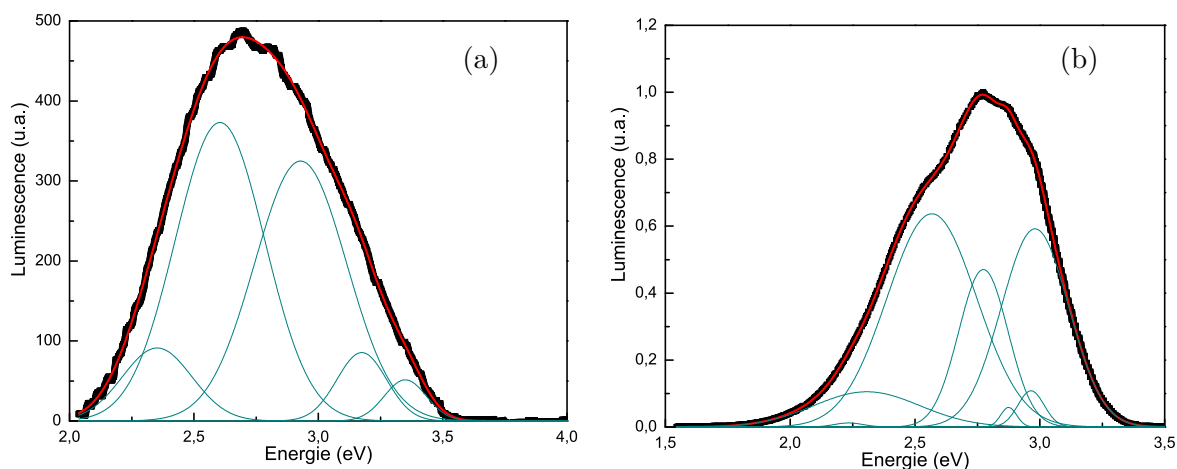


FIGURE 1.40 – La bande d’émission de l’ion Ce^{3+} observée (a) en électroluminescence [114] et (b) en photoluminescence [115]

1.3 L'ytterbium dans la silice

Nous nous intéressons aux fibres optiques pour les télécommunications dans le domaine spatial. Les fibres concernées sont des fibres amplificatrices dopées avec des terres rares et plus particulièrement de l'ytterbium. Cette partie présente d'abord quelques généralités concernant les propriétés des ions ytterbium dans la silice et décrit ensuite les principaux phénomènes induits par la pompe : l'inversion de la population, la luminescence coopérative et le transfert de charge conduisant à la formation de la forme divalente de l'ytterbium.

1.3.1 Généralités

Avant de présenter les propriétés de l'ytterbium, depuis sa découverte jusqu'à son utilisation dans les lasers, rappelons ce qu'est un élément et que sont les terres rares. Dans le tableau périodique des éléments (Figure 1.41), les éléments simples sont notamment classés en fonction de leur numéro atomique Z , c'est à dire en fonction du nombre de protons contenus dans leur noyau atomique.

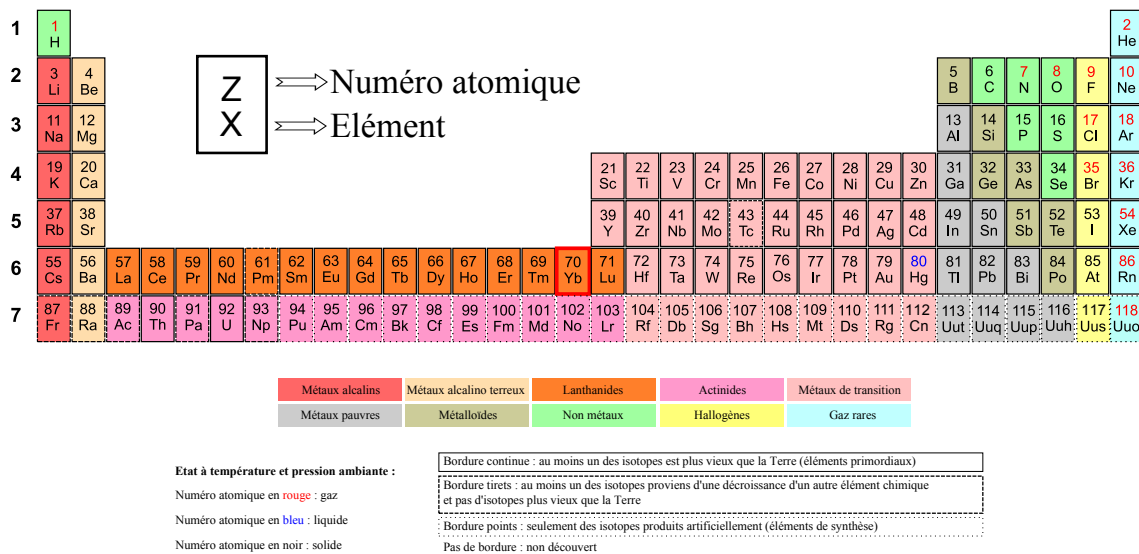


FIGURE 1.41 – Tableau périodique des éléments

Dans ce tableau, on trouve plusieurs groupes dans ce tableau dont celui des Lanthanides, qui commence par le lanthane (**La** $Z=57$) et qui finit par le lutécium (**Lu** $Z=71$). C'est à ce groupe qu'appartient l'ytterbium (**Yb** $Z=70$), dont la structure électronique est : $[Xe] 4f^{14} 6s^2$. L'ytterbium a donc la structure électronique du xenon pour les orbitales atomiques internes. Les orbitales atomiques externes, 4f et 6s, sont les dernières à être remplies selon la règle de Klechkowski, ce sont donc elles qui renferment les électrons de valence.

Les lanthanides avec l'yttrium et le scandium, sont les éléments qualifiés de TR(TR). Non pour leur rareté relative, car ils sont pour certains (comme l'yttrium) aussi abondants sur terre que le cuivre, mais par abus de langage. Ce sont des minéraux noirs, découverts par C.A. Arrhenius en 1787 lors d'une visite des mines de feldspath d'Ytterby en Suède et qu'il nomma ytterbite. L'appellation "terre rare" résulte en fait d'un double constat.

Le terme "terre" répond du fait que ces oxydes sont apparemment réfractaire au feu. Le qualificatif "rare" fut adjoint en raison de leur très faible abondance en Europe, constatée à l'époque de leur découverte. Les terres rares sont des métaux d'aspect argenté, ils ont tous des propriétés physico-chimiques proches, ce qui en rend leur purification difficile. Cette similarité explique les écarts temporels importants entre l'obtention à l'état pur des diverses terres rares : cérium en 1825, yttrium en 1828, ytterbium en 1907.

L'ytterbium se présente donc comme un métal, mais dans les applications qui nous intéressent, il est utilisé sous forme d'oxyde : Yb_2O_3 . Il peut avoir plusieurs valences [116], mais est composé principalement par deux états d'oxydation : les ions Yb^{3+} et Yb^{2+} . Dans un milieu favorisant fortement la présence de l'espèce divalente, les électrons se localisent principalement dans une configuration $4f^{14}$, alors que la configuration sera $4f^{13}$ pour un milieu favorisant les ions trivalents [12, 117]. Un dépeuplement systématique des orbitales atomiques 6s, explique que l'ion Yb^{3+} se caractérise par l'absence d'un électron sur l'orbitale 4f malgré l'écrantage des orbitales 5s et 5p. Un des intérêts majeurs de l'ytterbium trivalent est sa structure énergétique [105] relativement simple au regard de celle des autres TR (Figure 1.42). La seule autre TR possédant une structure énergétique aussi simple est le Cerium.

D'après la structure électronique de l'ion Yb^{3+} , son nombre quantique principal n est 4, de sorte que son nombre quantique orbital $L = 3$ ($L = n - 1$), cette sous-couche est appelée F . Le nombre quantique de spin S pour des électrons est $1/2$. On peut ainsi calculer le moment angulaire total J : $J = |L \pm S|$ et obtenir deux valeurs donc deux niveaux d'énergie : $7/2$ et $5/2$. Le terme spectroscopique associé à chacun de ces niveaux sera donné sous la forme $^{2S+1}L_J$. Les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ correspondent à l'état fondamental et à l'état excité, respectivement. Ils sont séparés d'environ $10\,000\text{ cm}^{-1}$ (soit $1,24\text{ eV}$). Ces niveaux sont dégénérés, donc composés eux-mêmes de plusieurs sous-niveaux Stark (multiplet). Comme l'indique leur dénomination, ces sous-niveaux apparaissent par effet Stark, c'est à dire par une levée de dégénérescence partielle résultant de l'interaction avec le champ électrostatique du milieu. Dans le cas de l'ytterbium trivalent, le nombre impair d'électrons implique une dégénérescence en $J + 1/2$ sous-niveaux (chaque sous-niveau étant lui même un doublet de Kramers). Le niveau $^2F_{7/2}$ est un quadruplet et le niveau $^2F_{5/2}$ est un triplet de sous-niveaux Stark.

Les sous-niveaux Stark sont primordiaux quant aux propriétés optiques du verre dopé. Ce sont entre eux que se produiront les divers processus d'absorption, de désexcitation radiative (fluorescence) ou non-radiative. La Figure 1.43 représente toutes les transitions envisageables pour l'ytterbium trivalent dans une matrice de silice pure. Certaines transitions sont beaucoup moins probables que d'autres. Les niveaux sont repérés par leur énergie en cm^{-1} dans l'article de Pask [118]. On remarque la bande résonnante à la longueur d'onde de 975 nm qui est la plus intense de toutes (représentée en orange sur la Figure 1.43).

D'après les niveaux de la Figure 1.43, on remarque que l'ion Yb^{3+} dans la silice présente des bandes d'absorption de 860 à 1140 nm et des bandes d'émission de 975 à 1140 nm . Le positionnement exact de ces bandes à l'intérieur de ces gammes typiques est fortement influencé par l'environnement des ions et donc le co-dopage utilisé dans les FDY (Figure 1.44). Quoi qu'il en soit, l'attractivité des FDY repose d'une part sur la possibilité de pomper efficacement entre 900 et 980 nm , intervalle où l'on dispose de manière standard de Diodes Laser (DL) puissantes, et d'autre part sur les très forts gains qu'il est possible d'atteindre entre 975 et 1000 nm . Cette attractivité des FDY a été

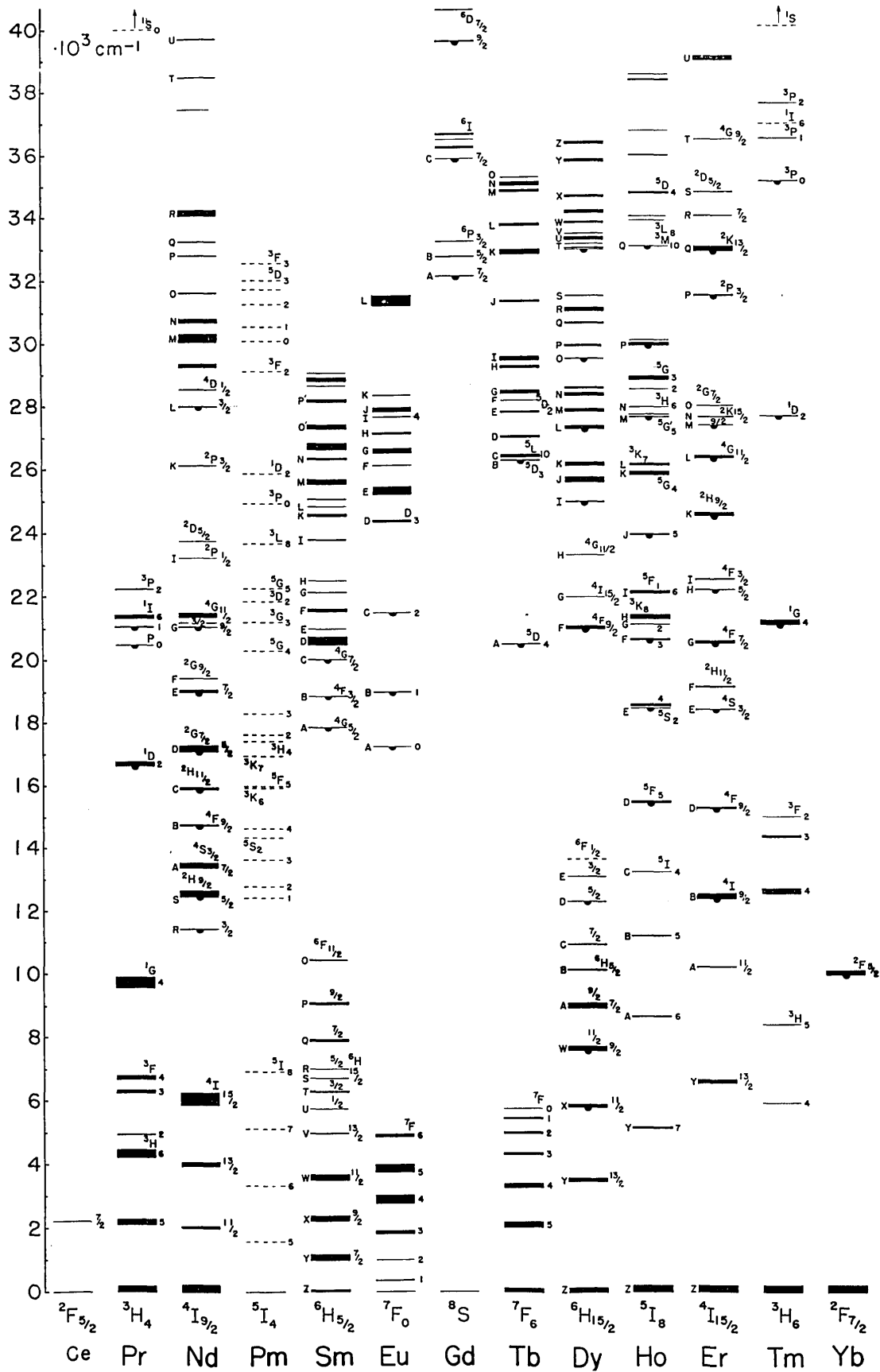


FIGURE 1.42 – Niveaux d'énergie des ions de TR trivalents selon Dieke [105]

reconnue dès le début des années 90 grâce aux travaux de Hanna *et al.* [118–120].

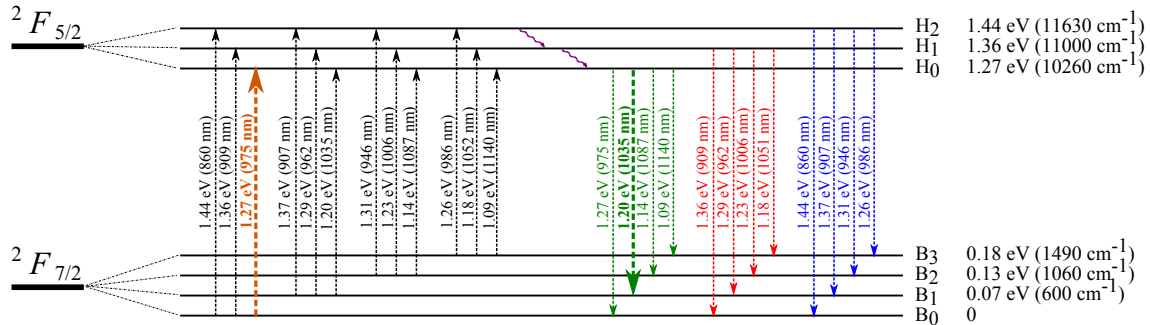


FIGURE 1.43 – Sous niveaux Stark et transitions de l’ytterbium trivalent dans la silice d’après Pask [118]

Il est utile de noter que ces bandes de longueur d’onde sont liées aux sous-niveaux, ces derniers étant fortement influencés par l’environnement [118, 121–124]. En effet la matrice dans laquelle ils seront étudiés va engendrer un décalage des sous-niveaux Stark et donc des variations dans les spectres d’absorption et d’émission (Figure 1.44).

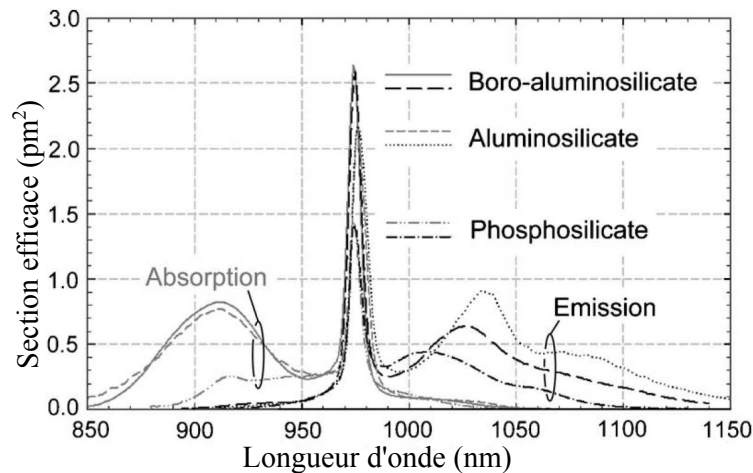


FIGURE 1.44 – Spectres d’émission et d’absorption dans diverses matrices de silice d’après Richardson [124]

Il est aussi utile de noter la configuration suivant laquelle cet ion s’insère dans la matrice : un octaèdre caractéristique des éléments de coordination 6, comme le montre la Figure 1.45a. Ce nombre de coordination indique le nombre de premiers voisins d’un atome, ici représenté par des atomes d’oxygène.

Cette TR est observable en RPE à basse température [125–127], l’Yb³⁺ ayant pour tous ses isotopes un spin électronique effectif : $S = 1/2$ [128]. Plusieurs valeurs du facteur de Landé sont associées à l’ion trivalent : $g \simeq 3,17 - 3,30$ pour des ions Yb³⁺ uniques, alors que $g \simeq 9$ représente les agrégats de cet ion [126].

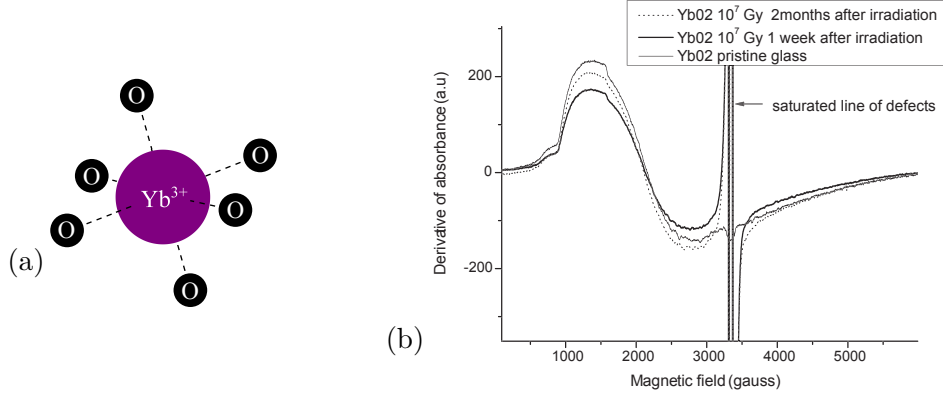


FIGURE 1.45 – La coordination de l' Yb^{3+} (a) et son spectre RPE à basse température (b) d'après Ollier *et al.* [127]

1.3.2 Les phénomènes photo-induits

L'utilisation d'une pompe dans une FDY induit certains effets, le premier étant une inversion de population, de laquelle peuvent résulter une luminescence coopérative et/ou un transfert de charge.

1.3.2.1 L'inversion de population

On s'intéresse aux FDY pour réaliser des lasers de puissance utilisant l'amplification optique d'un "milieu à gain". Cette amplification est réalisée grâce à l'émission stimulée (Figure 1.46), en pompant par exemple avec un laser à 975 nm, on réalise une inversion de population entre le niveau fondamental n_1 (multiplet $^2F_{7/2}$) et un niveau excité n_3 appartenant au multiplet $^2F_{5/2}$. L'absorption de cette radiation conduit donc à peupler les niveaux de l'état excité et est suivie d'une désexcitation non radiative très rapide vers un niveau n_2 du multiplet $^2F_{5/2}$. Or la thermalisation des populations des sous-niveaux de chaque multiplet est si rapide qu'elle peut être considérée comme instantanée, par conséquent il n'est pas nécessaire de connaître la population de chaque sous-niveau (B_0-B_3 ou H_0-H_2 présentés sur la Figure 1.43). Seules deux populations sont considérées : n_1 et n_2 . Le laser à 1064 nm (signal), stimule l'ion Yb^{3+} excité (n_2) réalisant ainsi la transition vers l'état fondamental (n_1). Cette transition s'accompagne de l'émission d'un photon identique au photon qui a stimulé la désexcitation radiative des ions ytterbium.

Nous pouvons écrire les équations différentielles régissant l'inversion de population :

$$\frac{dn_2}{dt} = -A_{21}n_2 + \frac{\sigma_{13}I_P}{h\nu_P}n_1 + \frac{\sigma_{12}I_S}{h\nu_S}n_1 - \frac{\sigma_{21}I_S}{h\nu_S}n_2 \quad (1.5)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = +A_{21}n_2 - \frac{\sigma_{13}I_P}{h\nu_P}n_1 - \frac{\sigma_{12}I_S}{h\nu_S}n_1 + \frac{\sigma_{21}I_S}{h\nu_S}n_2 \quad (1.6)$$

Avec A_{21} l'inverse de la durée de vie du niveau n_2 , $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{21}$ respectivement les sections efficaces des transitions n_1-n_2, n_1-n_3 et n_2-n_1 , I_P et I_S l'intensité des lasers de pompe et du signal et $h\nu_P$ et $h\nu_S$ les énergies de ces lasers.

Dans le cas décrit ici, le laser peut être considéré comme un système à 3 pseudo niveaux. L'état excité a une durée de vie de l'ordre de la milliseconde, mais cette valeur sera fortement dépendante du milieu hôte pour la TR.

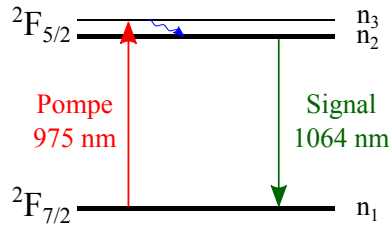


FIGURE 1.46 – Schéma simplifié du processus d'émission stimulée dans une FDY

De plus une émission coopérative liée à la désexcitation simultanée d'au moins deux ions Yb^{3+} a été observée, ainsi qu'une bande de transfert de charge.

1.3.2.2 La luminescence coopérative

C'est un processus dit de "up conversion" c'est à dire de génération de photons avec une énergie plus élevée que ceux produits par une désexcitation individuelle. Deux ions excités par la pompe peuvent se désexciter simultanément vers leur état fondamental en émettant un photon unique dont l'énergie est le double (Figure 1.47b) [129]. Ce processus d'émission a été observé dans divers environnements tels des verres de phosphate, des germano-phosphates ou encore des oxydes de lanthane [130–133]. Il se caractérise par une émission verte à des longueurs d'onde proche de 500 nm.

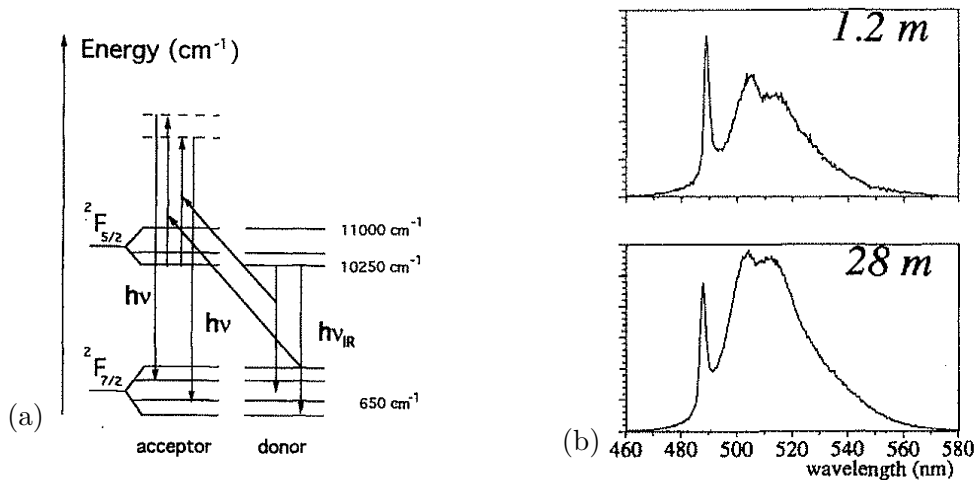


FIGURE 1.47 – Le principe de la luminescence coopérative de l'ion Yb^{3+} (a) et les spectres de cette émission (b) d'après Magne *et al.* pour 2 longueurs de fibre (1,2 et 28m) [131]

D'après Magne *et al.* [131], le spectre de cette luminescence coopérative ($\Lambda(\nu)$) peut être décrit comme l'auto-convolution du spectre de la fluorescence des ions Yb^{3+} ($\Lambda_e(\nu)$). La fréquence ν de la luminescence coopérative est la somme de toutes les contributions IR telle que $\nu = \nu_{\text{accepteur}} + \nu_{\text{donneur}}$. Le taux de génération de paires d'ions Yb^{3+} susceptibles de conduire à une luminescence coopérative est donné par l'équation (1.7).

$$\Lambda(\nu) = \int_{\text{spectre d'émission}} \Lambda_e(\nu_{\text{donneur}}) \Lambda_e(\nu_{\text{accepteur}}) d\nu \quad (1.7)$$

En tenant compte de la condition sur la fréquence et de l'équation (1.7), l'auto-convolution du spectre est donnée par l'équation (1.8).

$$\Lambda(\nu) = \Lambda_e(\nu) \times \Lambda_e(\nu_{\text{donneur}}) \quad (1.8)$$

Ainsi d'après le spectre d'émission "classique" des ions Yb^{3+} , nous pouvons calculer le spectre théorique de l'émission coopérative. La Figure 1.48 présente ce spectre calculé ainsi que le spectre de l'émission "classique" des ions Yb^{3+} .

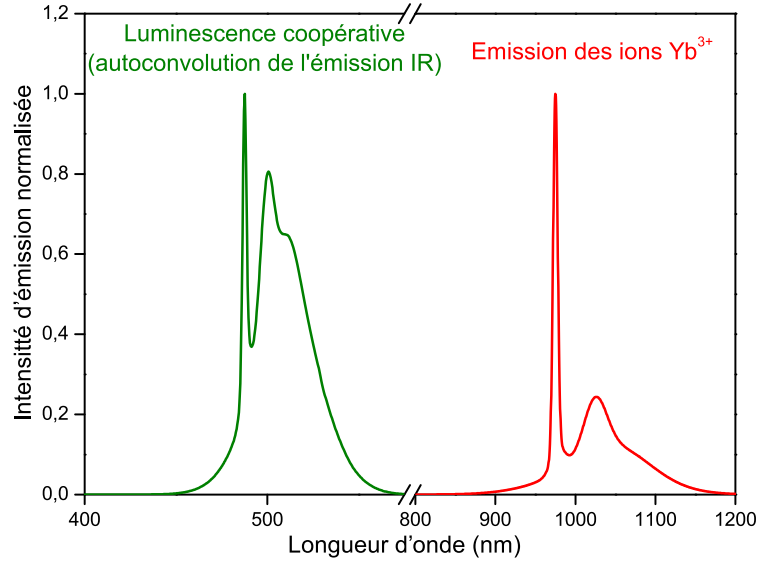


FIGURE 1.48 – Spectre théorique de la luminescence coopérative et de la fluorescence des ions ytterbium trivalent

Il est envisagé d'utiliser cette luminescence pour étudier la composition des FDY et plus particulièrement l'agrégation de la TR [134].

1.3.2.3 Le transfert de charge

Le transfert de charge correspond au transfert d'un électron depuis les atomes voisins d'un ion ytterbium (ligands) vers cet ion. Il en résulte une réduction de l'ion ytterbium en sa forme divalente (Yb^{2+}) et la création d'un état de trou piégé sur le ligand, tel que présenté dans l'équation (1.9).



Ce processus a été étudié et décrit par Engholm *et al.* dans plusieurs publications [135–138]. Ces travaux fixent donc un cadre de référence que nous résumons rapidement ci-dessous. Les bandes d'absorption du transfert de charge des ions Yb^{3+} dépendent de la matrice dans laquelle ces ions sont incorporés. Elles peuvent être révélées par la déconvolution des spectres d'absorption des verres dopés (non irradiés) dans le domaine UV (au dessus de 4 eV). Concernant les verres aluminosilicates, Engholm *et al.* [136] rapportent l'existence de deux bandes de transfert de charge qui ont ultérieurement été aussi observées par Rybaltovsky *et al.* [139] reportées sur la Figure 1.49.

La bande de transfert de charge "CT1", de plus basse énergie est centrée aux environs de 5,30 eV (230nm). La bande de transfert de charge "CT2" est quant à elle centrée autour de 6,36 eV (195 nm). Engholm *et al.* [136] suggèrent que l'absorption dans la

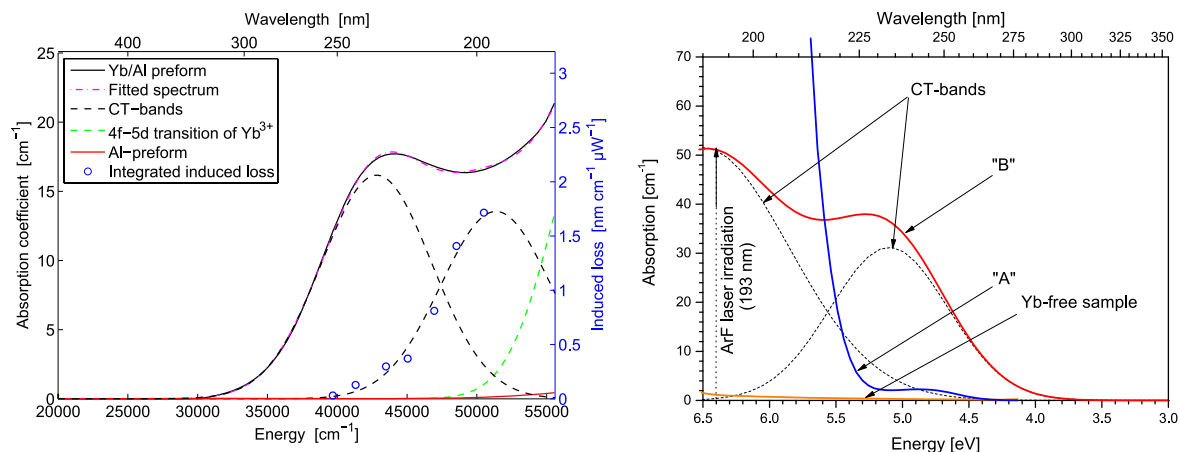


FIGURE 1.49 – Déconvolution de spectres d’absorption de FDY (aluminosilicates) mettant en évidence deux bandes d’absorption dues au transfert de charge(a) d’après Engholm *et al.* [136] et (b) d’après Rybaltovsky *et al.* [139]

bande CT1 conduit à la formation d’un ion Yb^{2+} et d’un trou localisé sur le ligand alors que l’absorption dans la bande de plus haute énergie résulte en la formation d’un ion Yb^{2+} accompagné d’un trou libre [140]. Suivant ce second processus, le piégeage d’un trou peut être différé et avoir lieu de manière plus distante de l’ion Yb^{2+} . Dans les deux cas la création d’un état de trou piégé a un fort impact sur la dégradation optique du verre car elle peut correspondre à la formation d’un CC.

L’assignation de ces bandes au transfert de charge est confortée par deux éléments importants :

- l’absence de structure similaire dans les verres ne contenant pas d’ytterbium [135, 138]
- la corrélation entre la montée de la seconde bande (CT2) et l’augmentation des pertes induites par irradiation avec des photons dont l’énergie correspond aux énergies portées en abscisse du spectre.

Les bandes de transfert de charge peuvent être décalées vers les hautes énergies en présence de phosphore. Pour des verres phosphorés, la première bande de transfert de charge apparaît à 6,4 eV [141].

En principe, l’absorption dans les bandes de transfert de charge devrait donner lieu à une luminescence du transfert de charge selon le schéma de coordination de la Figure 1.50, c’est à dire à deux bandes de luminescence séparées de 1,24 eV environ. C’est apparemment le cas dans les verres phosphorés où Nakazawa *et al.* [142, 143] rapportent l’existence de 2 bandes de luminescence du transfert de charge centrées à 2,95 et 4,28 eV. Dans les verres aluminosilicates, Engholm *et al.* [136] suggèrent que l’observation de ces 2 bandes de luminescence ne peut se faire qu’à de très basses températures. A l’ambiante, ces auteurs notent en effet que l’excitation du transfert de charge produit une émission assez comparable à l’émission classique des ions Yb^{3+} . Ces émissions sont comparées sur la Figure 1.51. Ce comportement peut s’expliquer d’après le schéma de configuration de la Figure 1.50, par l’activation d’un saut au dessus de l’intersection des paraboles $^2\text{F}_{5/2}$ et du transfert de charge. De fait, nous comprenons que ce mécanisme qui prédomine probablement conduit à l’extinction de la double bande de luminescence produite par les desexcitations à zéro phonon.

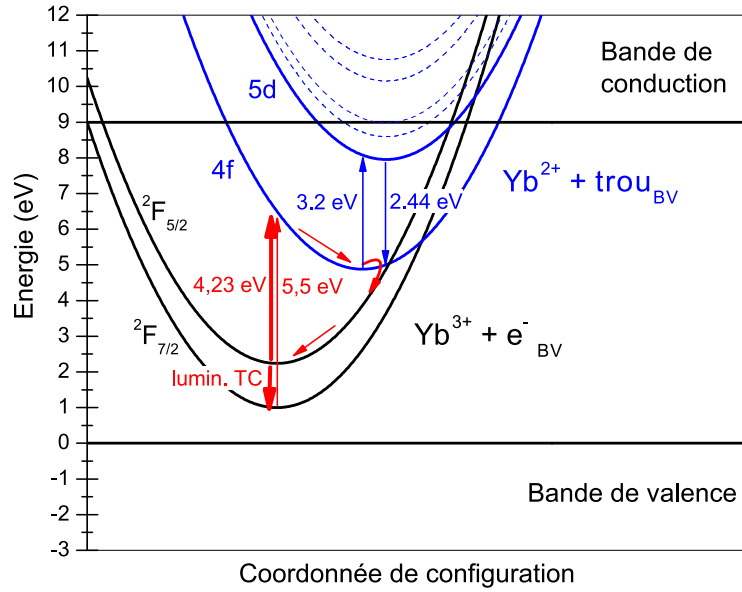


FIGURE 1.50 – Représentation du transfert de charge sur un schéma de courbes de configuration de coordination

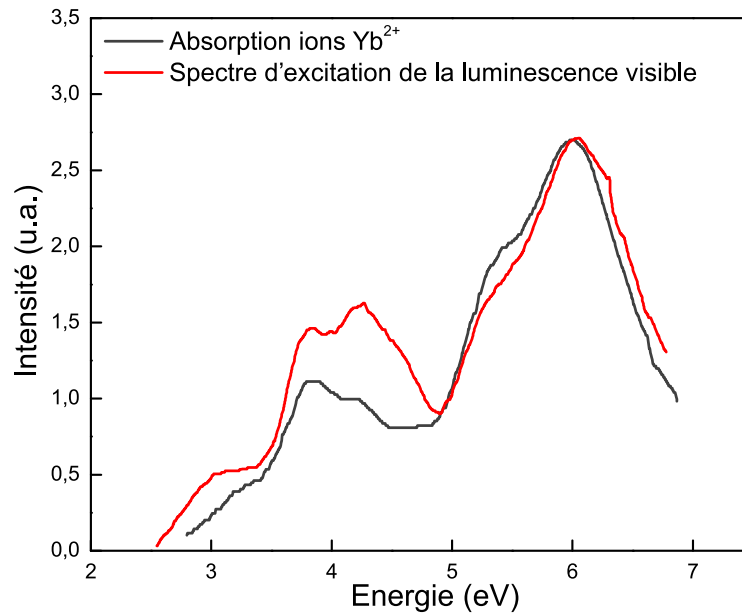


FIGURE 1.51 – Comparaison de l'émission des ions Yb^{2+} et du spectre d'excitation du transfert de charge d'après Engholm *et al.* [135]

1.3.2.4 L'ion divalent

Le transfert de charge conduit ainsi à la génération d'ions Yb^{2+} . Ce dernier, tout comme l'ion trivalent, présente une structure avec divers niveaux d'énergie, desquels les propriétés optiques d'absorption et d'émission dépendent. L'ytterbium divalent est au coeur de nombreuses études [135, 141, 144–153]. Outre l'intérêt que présente pour nous sa formation lors de l'irradiation des FDY, il est caractérisé par une bande d'émission très large dans le visible utile pour la réalisation de sources de lumière blanche. Malheureusement peu de travaux concernent une matrice de silice. Kuck *et al.* ont étudié les propriétés

spectroscopiques de l'ytterbium divalent dans des cristaux fluorés et présentent le résultat de cette étude sous la forme d'un diagramme de niveaux d'énergie (Figure 1.52a). Les travaux de Lizzo *et al.* sur l'ion Yb^{2+} dans des cristaux de MgF_2 montrent la présence d'une seule large bande de luminescence centrée à 2,56 eV s'étalant de 2,07 à 3,1 eV [146]. L'absorption quant à elle, est composée de nombreuses bandes étroites situées à : 5,39 ; 5,06 ; 4,59 ; 4,07 ; 3,70 et 3,26 eV. Cependant quelques rares travaux portant sur l'ytterbium divalent dans la silice existent, notamment ceux de Saito [154] qui présente des déconvolutions de spectre d'absorption : Figure 1.52b. Dans des verres alumino-silicates, une large bande d'émission liée à l'ytterbium divalent a été observée entre 3,02 et 1,65 eV par Xia *et al.* [151] avec un maximum vers 2,46 eV [152]. Tout comme dans le cristal plusieurs bandes d'absorptions sont observées dans les verres et sont attribuées à l'ion Yb^{2+} : 5,71 ; 4,66 ; 3,70 et 3,25 eV. Nous constatons qu'elles sont assez proches de celles observées dans le cristal de MgF_2 .

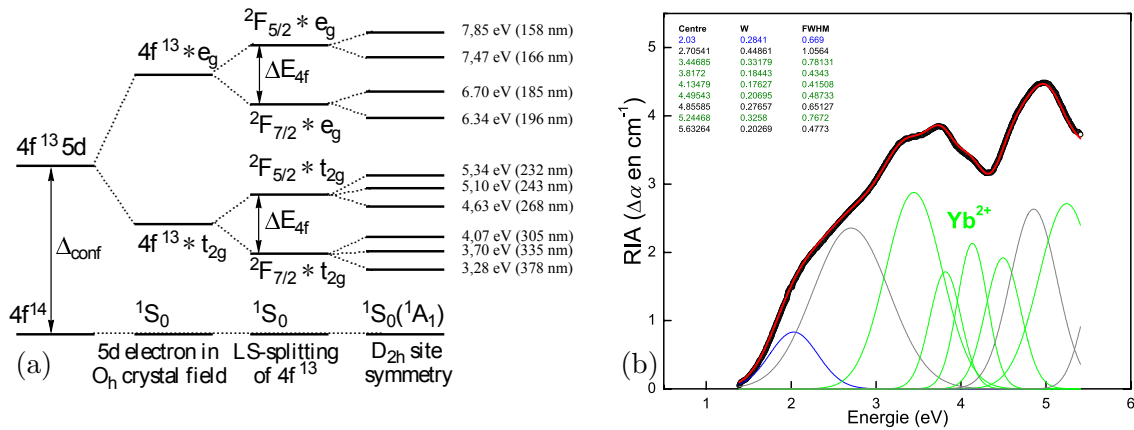


FIGURE 1.52 – Niveaux d'énergie de l'ion Yb^{2+} dans un cristal de MgF_2 d'après Kuck *et al.* [144](a) et déconvolution du spectre d'absorption d'une FDY dans la silice d'après Saito [154]

Lizzo *et al.* traitent du phénomène de l'extinction de la luminescence de l'ytterbium divalent à basse température et attribuent cette extinction à la faible stabilité de l' Yb^{2+} [147]. Cette faible stabilité étant aussi une des explications possibles à la difficulté d'observation de l'ytterbium sous sa valence 2 en comparaison à la valence 3.

Contrairement à l'ion trivalent, l'ion Yb^{2+} est diamagnétique et ne peut donc pas être observé en RPE. Il peut en revanche être déduit d'une baisse d'intensité du signal RPE de l'ion Yb^{3+} .

1.3.3 Le noircissement

Lors d'une exposition à des rayonnements, les fibres en silice sont affectées par le développement d'une importante atténuation sur une très large gamme de longueurs d'onde s'étalant de l'UV au proche IR. Ce phénomène est appelé "noircissement", en référence à l'opacification du verre qui peut devenir apparente à l'œil nu. Nous distinguons plusieurs types de noircissements en fonction de la source des rayonnements :

- le noircissement photo-induit : il est appelé Photo-Noircissement (noté PN) et est caractérisé par l'apparition de centres colorés sous l'effet de la propagation de rayonnement non ionisant (UV, visible, IR) dans le verre [155]. Pour des fibres

dopées avec des TR et utilisées en conditions d'amplification, c'est à dire lorsque les ions de la TR sont pompés, ce qui est le cas des FDY, un noircissement apparaît.

- le noircissement radio-induit : il est appelé Radio-Noircissement (RN) et tout comme le PN il est lié à l'apparition de centres colorés dans le verre. Mais ces derniers étant issus de l'irradiation par des rayonnements ionisants ou des flux de particules (Rayons X, protons, gamma ...).

PN et RN sont fortement préjudiciables au fonctionnement et à la fiabilité des systèmes intégrant des fibres optiques irradiées et/ou pompées. Ils constituent à ce titre une limite technologique importante au développement de ces systèmes qui présentent pourtant de nombreux atouts de taille en termes de poids, de robustesse, d'encombrement ou encore de rendement. Dans cette thèse, un des axes de recherche majeur est l'étude de ces deux types de noircissements et plus particulièrement de leurs interactions. Toutefois, il existe également une possibilité de blanchiment ou de guérison, ainsi le noircissement est réversible.

1.3.3.1 Le Photo-Noircissement

Le PN est un excès de pertes induites par la pompe pour des fibres dopées avec diverses TR (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , ...). Ces pertes sont caractérisées par une absorption à des longueurs d'onde visibles principalement, avec une queue de bande s'étendant dans le proche infrarouge [156], comme le montre la Figure 1.53 dans le cas d'une FDY.

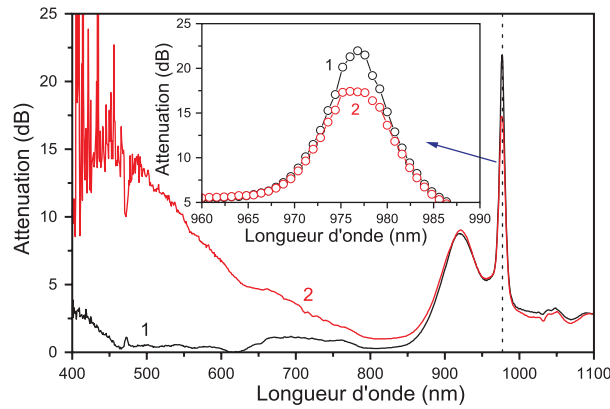


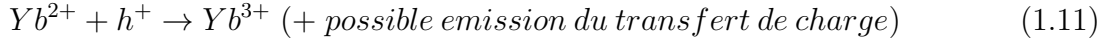
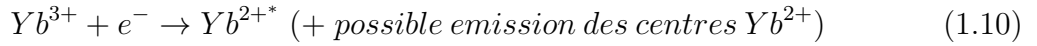
FIGURE 1.53 – PN mesuré par Guzman Chavez *et al.* [157] pour une FDY pompée à 977 nm

Dans la plupart des expériences, le noircissement des FDY est obtenu en pompant les ions Yb^{3+} dans la gamme de longueur d'ondes 915 – 980 nm. Yoo *et al.* [158] ont aussi mesuré du PN après avoir pompé le cœur d'une FDY à 488 nm avec un laser Ar^+ , le phénomène de noircissement est lié à la présence des ions Yb^{3+} puisque cet excès de pertes induites est absent des fibres ne contenant pas de l'ytterbium. De plus, une forte concentration en ytterbium trivalent conduit à une augmentation du PN. Cela suggère que l'énergie de plusieurs ions Yb^{3+} est nécessaire pour activer les centres colorés.

L'utilisation de co-dopant tel que l'aluminium, le phosphore ou le cérium permet de réduire le niveau de PN. Engholm *et al.* considèrent que le PN résulte du piégeage de trous libres mais ont montré que des ions Yb^{2+} sont formés par une excitation dans l'UV, qu'ils ont corrélés avec des bandes de transfert de charge [136]. La queue de bande d'absorption

dans l'IR est le facteur limitant la durée de vie des FDY [159] car le taux de noircissement dépendra du taux d'inversion de population de l'ytterbium qui est lui-même une résultante de la puissance de la pompe [155, 160].

Il a été montré que la pompe permet d'ioniser le verre moyennant une énergie de photo-ionisation de 8–9 eV dans le cas de la silice pure, donc avec des photons de pompe d'énergie $\simeq 1,35$ eV (920 nm), l'ionisation nécessite environ 7 ions Yb^{3+} [155]. L'année 2007 fût une année riche en publications sur le PN. Koponen *et al.* ont montré que le PN *sature* pour des expositions de longue durée et que cet effet est lié aux impuretés contenues dans le verre ou aux clusters [161]. Guzman-Chavez *et al.* ont observé un PN *réversible* en pompant une FDY à 980 nm car ce PN est réduit par une irradiation avec un laser vert à 543 nm. Ceci étant connu comme un phénomène de Photo-Blanchiment (PB) [157]. Un PN réversible sera aussi observé par Ponsoda *et al.* mais en chauffant le verre [162]. Ils attribuent le PN à un processus de conversion des ions Yb^{3+} en Yb^{2+} , ce processus étant influencé par la composition chimique. Ils donnent les équations suivantes :



Suite à des irradiations avec des rayons γ sur des cristaux de CaF_2 dopés ytterbium Kaczmarek *et al.* [163] ont proposé dès 2005 cette conversion entre les formes tri- et di-valentes de l'ytterbium. Jetschke *et al.* se sont opposés aux conclusions de Koponen en montrant la présence d'états d'équilibres [160] plutôt que d'une saturation. L'existence de tels états d'équilibre suggère que la pompe est aussi responsable d'un PB, ce que nos expériences vont largement confirmer. Dès lors, il faut noter que le terme PN devient quelque peu impropre pour décrire l'effet de la pompe. En effet la dégradation photo-induite est dans ce cas la résultante des effets de PN à proprement parler et de PB. Ces états étant liés à la puissance de pompe comme le présente la Figure 1.54.

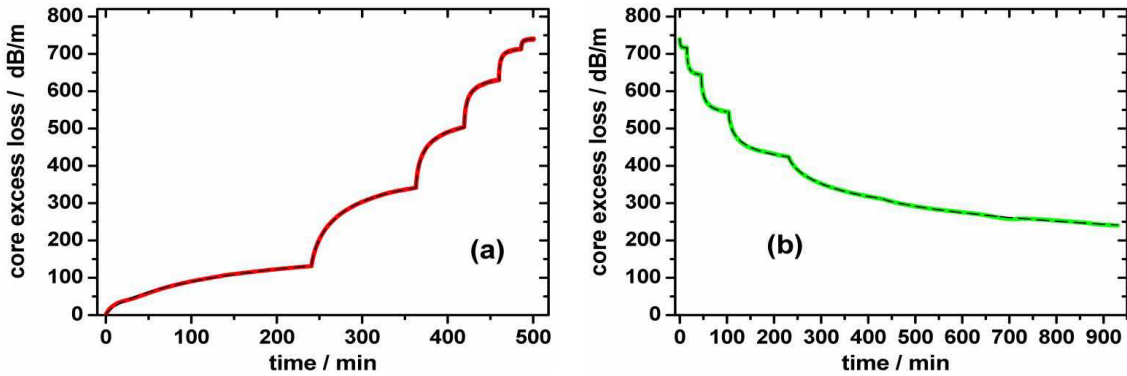
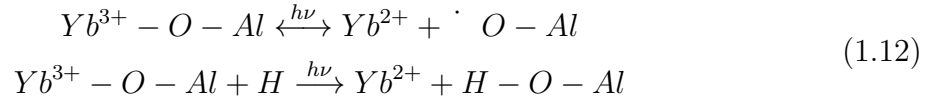


FIGURE 1.54 – États d'équilibre du PN de l'ytterbium d'après Jetschke *et al.* [160] (a) PN pour des puissances de pompe croissantes (b) PB pour des puissances de pompe décroissantes

Le processus mis en jeu dans le PN est attribué à différents types de défauts, mais il reste mal compris, conduisant parfois à des controverses comme celles entre Yoo et Engholm. Le premier [158] observe un PN lors d'une irradiation avec un laser à 488 nm, et attribue une bande d'absorption centrée à 220 nm à des ODC lesquels seraient les responsables du PN. Au contraire le second [135] attribue la même bande d'absorption à un

transfert de charge par les ions Yb^{3+} conduisant à la création d' Yb^{2+} et de trous liés (ces trous pouvant aussi être libérés dans le verre). Dragic *et al.* constatent que l'introduction de l'ytterbium dans la silice s'accompagne d'une augmentation de la quantité de centres NBOHC [164] alors que Mady *et al.* montrent que le PN implique plus généralement des défauts de type pièges à trou de la silice [165]. Lee *et al.* observent que le phosphore supprime le PN même pour des fibres très fortement dopées en ytterbium [166], tout comme Jetschke *et al.* qui rapportent une réduction de 50% de la section efficace d'absorption de l' Yb^{3+} . L'effet de l'aluminium est opposé à celui du phosphore en favorisant le PN. Dans le cas d'une fibre doublement co-dopée (Al-P) la réduction de la section efficace d'absorption de l' Yb^{3+} est seulement de 25% [167]. Les centres AlOHC sont clairement identifiés comme étant les centres colorés responsables du PN [139, 168–171]. Rybaltovsky *et al.* [139] ont proposé dans les FDY contenant de l'aluminium les mécanismes suivants (équations (1.12)) :



L'addition de cérium permet de réduire le PN [101] mais n'affecte pas la présence d'agré-gats [172]. Parmi toutes les études sur le PN, la plupart des mesures portent sur les pertes de transmission ou d'absorption, permettant ainsi d'obtenir des lois de variation du PN en fonction du taux d'inversion. Jetschke *et al.* obtiennent une loi de type puissance avec un exposant 4,3 interprété par l'implication de 4–5 atomes d'ytterbium excités pour former un centre coloré [173]. Alors que Koponen *et al.* trouvent une loi de type puissance avec un exposant 7 [174] résumée sur la Figure 1.55. Ces lois de puissance sont obtenues en réalisant des régressions exponentielles de la décroissance dans le temps de la puissance du laser de pompe. Ces régressions utilisent généralement des exponentielles "stretch", c'est à dire des exponentielles qui possèdent en plus en exposant une variable d'étirement β telle que définie dans l'équation (1.13).

$$\Phi(t) = \exp -(t/\tau)^\beta \quad (1.13)$$

Ces fonctions exponentielles sont aussi appelées fonction de Kohlrausch–Williams–Watts ou fonction KWW.

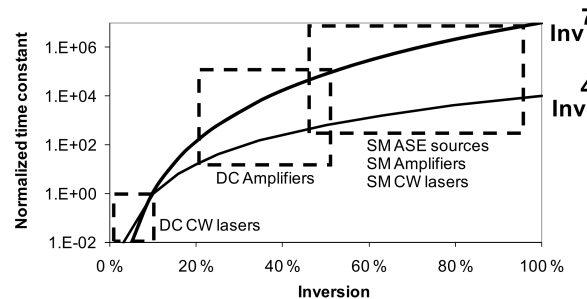


FIGURE 1.55 – Constante de temps du PN en fonction de l'inversion de population d'après Koponen [174]

Ainsi de nouvelles techniques de mesure du PN ont vu le jour, telles que celles décrites par Schwuchow *et al.* en mesurant le PN perpendiculairement à l'axe de propagation de

la fibre [175]. Cette méthode permet de mesurer très précisément la fluorescence d'échantillons de faible volume, donc pour des longueurs d'interaction très courtes permettant ainsi de s'affranchir de la réabsorption, de l'amplification de l'émission spontanée et de l'émission laser même pour des FDY fortement dopées. Notons enfin que le PN n'affecte pas seulement la longueur d'onde de pompe mais il détériore également les performances du laser à 1070 nm à cause de l'interaction des photons du laser avec ce PN [176, 177].

1.3.3.2 Le Radio–Noircissement

Le noircissement radio–induit ne dépend pas du type d'irradiation utilisé. En effet toutes les comparaisons réalisées entre sources d'irradiations et même avec le PN tendent à montrer que les centres colorés créés lors des irradiations sont de même nature. Cela a été montré par Arai *et al.* pour des rayons γ et le PN [169], par Mady *et al.* pour des rayons X et des UV [165], lesquels sont aussi connus comme étant une source de PN, autre que la pompe (l'observation précédente ayant été réalisée à partir de mesures de thermoluminescence). De même, Chiesa *et al.* ont montré que les défauts générés sont de même nature d'un point de vue paramagnétique pour des UV et des rayons γ [172], Girard *et al.* observent cette similitude pour des protons et des γ [178, 179], ou encore Kir'yanov pour des électrons [180]. Dès 2008, Fox *et al.* parlent d'un PN radio–induit qui est une réduction de la transmission optique de la fibre en condition passive, c'est à dire sans pompe [181]. Tous ces constats d'équivalence démontrent que les phénomènes de PN et RN résultent essentiellement des effets d'ionisation produits par les diverses radiations utilisées. Les modalités et les processus d'ionisation peuvent varier d'un type de rayonnement à un autre : ionisation directe bande à bande ou transfert de charge avec effets coopératifs, mais une fois des charges libres produites, les centres colorés induits sont tout à fait similaires. Fox *et al.* observent également une dépendance de la dégradation en débit de dose, puisqu'une augmentation de ce dernier conduit à une dégradation plus importante [182]. Les fibres utilisées dans l'étude sont dans une configuration amplificatrice : une pompe et un signal sont injectés dans la fibre. Fox *et al.* concluent que les centres absorbants responsables de la dégradation et de la diminution d'intensité du signal ne sont pas affectés par les deux lasers à 1060 et 916 nm. Ces centres colorés formés à la longueur d'onde de pompe ont un impact direct sur le signal car ils diminuent le transfert d'énergie de la pompe au signal [183]. Les centres colorés à l'origine des pertes de transmission sous irradiation ont successivement été attribués à diverses raisons. Kaczmarek *et al.* mettent en évidence la conversion des ions Yb^{3+} en ions Yb^{2+} sous irradiation avec des γ dans un cristal de CaF_2 [163], alors que Girard *et al.* mettent en cause la matrice hôte dans le processus du RN, attribuant les pertes à des défauts liés au phosphore ou à l'aluminium [178]. Mady *et al.* expliquent que le RN implique des défauts intrinsèques de la silice de type pièges à trou, mais que les pièges peuplés ne sont pas les principaux centres colorés. Les pertes radio-induites observées résultent de l'absorption par l'ytterbium réduit et les centres aluminiums liés [165]. Par la suite Kir'yanov affirme que le RN provient d'atomes d'oxygène de la surface générés lors de la substitution des ions Si^{4+} par les ions Yb^{3+} ; et des clusters d'Al/Yb. Il attribue un rôle notable à l'ion Yb^{3+} : c'est grâce à sa présence dans la matrice que des rayonnements de haute énergie apparaissent, ces derniers sont responsables de la formation des centres colorés [180]. Deschamps *et al.* mettent en évidence le rôle de l'aluminium et en particulier des centres à trou liés à cet élément : les ALOHC supposés être responsables du noircissement radio–induit [171]. Enfin, une des rares études portant sur des fibres envoyées dans l'espace et irradiées en orbite basse, a mis en évidence la formation de NBOHC et de centres liés à l'aluminium [184].

Mais comme pour le PN il existe diverses solutions pour réduire le noircissement telles que par exemple le co-dopage avec du cérium [185–187] ou le pré-traitement dans une atmosphère réductrice de di-hydrogène [185, 186].

1.3.3.3 Le PN et le RN : les mêmes défauts induits

L'un des résultats préliminaires néanmoins important pour le projet PARADYSIO obtenu par Mady *et al.* est que les défauts impliqués dans le PN et le RN sont les mêmes [165]. La Figure 1.56a présente les thermogrammes types d'un échantillon de préforme alumino-phospho-silicate dopée ytterbium dont le cœur a été exposé aux rayons X (RN) et au faisceau d'un laser Ar⁺ (photons autour de 2,5 eV : PN). En fonction des doses délivrées, les intensités de réponse de Thermo-Luminescence (TL) sont très différentes. Les courbes TL sont ici normalisées à leur maximum pour faciliter leur comparaison.

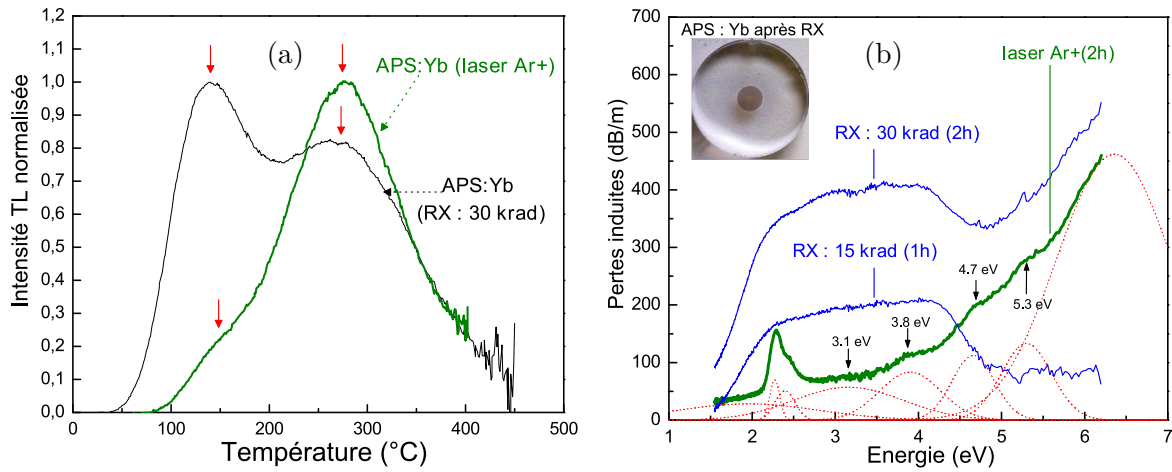


FIGURE 1.56 – Thermogrammes types d'un échantillon de préforme alumino-phospho-silicate dopé ytterbium (a) et leurs pertes induites (b). En insert une photographie du cœur noirci par l'irradiation X

Il convient tout d'abord de remarquer que les "pics" de TL sont en fait très larges. Cette propriété est inhérente au caractère désordonné du verre qui, en plus de présenter de nombreux défauts, est caractérisé par une distribution inhomogène des énergies d'activation. Sur des cristaux, les thermogrammes présenteraient des pics bien mieux résolus. Pour l'irradiation ionisante (rayons X) comme pour les photons sub-gap (laser), on constate que des pics apparaissent aux mêmes températures, vers 100 et 250°C (pour la vitesse de chauffe de 1°C.s⁻¹ utilisée). Cela montre que les deux types de rayonnements peuplent les mêmes "familles" de niveaux de la bande interdite et donc que les charges libérées par ionisation sont capturées par les mêmes défauts.

Le pic de TL à 100°C est plus intense que celui à 250°C après irradiation aux rayons X, contrairement à ce qui est observé pour le PN au laser Ar⁺. En fait, les investigations complémentaires menées en irradiant sélectivement la gaine et le cœur de cet échantillon ont montré que les pièges vidés à 250°C sont essentiellement présents dans le cœur, alors que ceux relaxés autour de 100°C sont très préférentiellement localisés dans la gaine. Dans la mesure où l'irradiation X concerne tout l'échantillon (cœur, gaine optique déposée et tube-substrat) alors que les expositions au laser sont focalisées sur le cœur dopé, et sachant que le volume du cœur ne représente qu'une partie mineure de l'échantillon, il

est naturel de constater sur la Figure 1.56a que les pièges associés au pic à 100°C sont plus nombreux à être peuplés que ceux responsables du pic à 250°C dans le cas d'une radiation ionisante (et inversement pour l'irradiation laser). La Figure 1.56b présente, pour le même échantillon, les atténuations (pertes) induites. Pour une dose de 30 krad, le niveau de perte due à l'irradiation X atteint 400 dB.m⁻¹ dans le visible et demeure supérieur à 50 dB.m⁻¹ dans le proche IR. Le spectre des pertes induites aux rayons X (RN) est plus complexe que celui produit par le laser (PN) pour lequel il est aisé d'identifier quelques bandes d'absorption induites centrées à 2,25 eV, 2,4, 3,1, 3,8, 4,7, 5,3 et au delà de 6 eV.

1.3.3.4 Le Blanchiment

Les noircissements précédemment définis sont des processus réversibles : il est possible de réaliser un blanchiment. Ce dernier peut être de deux natures : photo-induit ou thermo-induit. Le blanchiment dans les fibres optiques est un phénomène connu de longue date. Dès 1981, Friebele *et al.* mettaient en évidence la présence d'une diminution de l'atténuation radio-induite lors de l'injection d'une lumière à 850 nm (1,46eV) dans une fibre optique (en silice avec différents co-dopage : germanium ou phosphore), l'efficacité de cette "guérison" dépendant de la composition de la fibre [188]. D'autres études s'intéressant à la guérison thermique du PN ont permis d'obtenir l'énergie d'activation des défauts en jeu dans le PN, cette énergie d'activation étant obtenue grâce à l'utilisation de diverses rampes de température. Ainsi Leich *et al.* obtiennent une valeur de 1,3 eV [189] alors que Soderlund *et al.* trouvent des énergies entre 1,32 – 1,5 eV [190].

Pour incorporer plus de TR dans les verres, de nombreux co-dopants sont utilisés. Ces derniers ont un rôle important dans le PN. Par la suite, de nombreuses autres longueurs d'ondes se sont révélées efficaces pour le PB : 355 nm (3,49 eV) [191], 405 nm (3,06) [192,193], 535 nm (2,32 eV) [192], 543 nm (2,28 eV) [157], 510–570 nm (2,43–2,18) [194], 633 nm (1,96 eV) [177], 915 nm (1,36 eV) [160], 980 (1,27 eV) nm [195] et 1060 nm (1,17 eV) [196].

Le blanchiment thermo-induit a été obtenu en chauffant la fibre. Brichard *et al.* observent une guérison et une réduction de 50 % de la concentration des défauts en chauffant la fibre jusqu'à 300°C et de 90% à 500°C [192]. Ainsi, plus la température sera élevée, plus le blanchiment sera rapide [190] et complet pour des températures d'environ 500°C [189]. Ce blanchiment permet de supprimer totalement le noircissement et ce même après plusieurs cycles de PN – blanchiment [162]. Pour Leich *et al.*, la "saturation" du PN est un équilibre entre des processus optique (PN) d'une part et thermique (guérison) d'autre part [197].

Mady *et al.* [165,198] ont étudié les deux types de noircissement (PN et RN), et également son blanchiment, notamment au travers d'expériences de "guérison thermique" d'une préforme de fibre alumino-silicate dopée ytterbium. Ces dernières ont permis de mettre en évidence le blanchiment thermique comme présenté sur la Figure 1.57. Le blanchiment produit par le chauffage à 500°C permet de retrouver quasiment la transmission de départ, c'est à dire d'avant l'irradiation.

Nous avons présenté des processus antagonistes de noircissement et blanchiment qui ont été étudiés dans des verres dopés ytterbium, mais ils ont aussi été observés dans d'autres types de verres de composition différente.

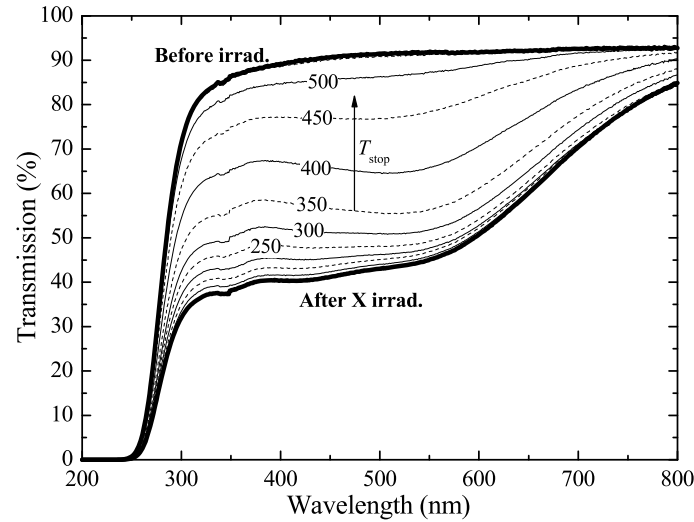


FIGURE 1.57 – Transmission optique d'un échantillon aluminosilicate dopé ytterbium, avant et après irradiation et pour différentes températures de recuit d'après Mady *et al.* [198]

1.3.4 Les autres fibres en environnement radiatif

Il est utile de noter qu'il existe de nombreuses autres études portant sur des fibres en environnement radiatif. Des fibres dopées avec d'autres éléments ou terres rares comme par exemple l'erbium. Ces dernières ont été beaucoup plus étudiées que les FDY. Ces fibres semblent présenter des comportements singuliers sous irradiation. Gilard *et al.* ont ainsi observé une augmentation de la sensibilité aux radiations à faible débit de dose (Enhanced Low Dose Rate Sensitivity (ELDRS)) [199]. ELDRS est un terme qui provient du domaine de l'électronique sous radiation, il fait référence à une génération accrue de défauts à bas débit. Il a récemment été démontré par notre équipe que dans le cas de l'erbium, tout comme pour l'ytterbium, il existe un phénomène de réduction de la terre rare sous radiation : réduction des ions Er^{3+} en ions Er^{2+} [200]. Ce résultat démontre une similitude certaine entre les mécanismes de dégradation des fibres dopées ytterbium et erbium. Des techniques de durcissement plus complexes et plus sophistiquées qu'un simple co-dopage sont envisagées pour ces fibres erbium : enrobage avec une gaine étanche en carbone et des trous dans la gaine optique qui sont remplis de deutérium [201–203].

Des fibres sont également utilisées pour leurs propriétés de noircissement et leur grande sensibilité aux radiations. C'est le cas des fibres dopées avec du germanium, qui peuvent servir de dosimètre thermoluminescent universel, ces fibres présentent des propriétés dosimétriques intéressantes [204,205]. Ce dosimètre est qualifié d'universel car il présente une réponse équivalente pour les diverses irradiations auxquelles il a été soumis (neutrons, protons, γ et rayons X). Plus récemment encore, des fibres radio-résistantes en silice dopées avec du fluor et chargées avec du di-oxygène, ont montré leur potentialité comme dosimètres ou débit-mètres radio-luminescents [71].

Notre équipe a par ailleurs développé des modèles permettant de rendre compte de la dégradation des fibres optiques sous irradiation, c'est le cas du modèle élaboré par Mady *et al.* permettant d'expliquer l'augmentation de la dégradation dans les fibres à bas débit de dose [206].

1.4 Objectifs

Le projet de cette thèse centré sur les FDY visait la réalisation de plusieurs objectifs. Le premier objectif est la fabrication et la caractérisation d'un lot de FDY. Le second objectif est, à partir des caractérisations précédentes, l'élucidation des mécanismes de base en jeu dans le noircissement de ces FDY, que ce soit pour le PN ou le RN. Le troisième objectif est d'étudier non plus séparément les deux noircissements précédents dans les FDY mais leur interaction (Photo–Radio–Noircissement (PRN)) dans des conditions proches de leurs conditions d'opération. La modélisation du PRN devrait être envisageable au vu des observations effectuées lors de la réalisation des trois premiers objectifs. Cependant, les FDY représentent la technologie du futur pour les télécommunications dans le domaine des applications spatiales, il faut que ces éléments soient qualifiés pour pouvoir être embarqués dans des satellites par exemple. Cette qualification nécessite de développer des méthodes de test accélérés et des protocoles permettant d'étudier la dégradation des FDY en environnement radiatif, de manière accéléré et pour des conditions représentatives du fonctionnement de ces fibres une fois déployées. Ces protocoles d'étude représentent le quatrième objectif de ce travail de thèse. De l'objectif précédent découle directement le besoin de trouver des solutions permettant de lutter efficacement contre les noircissements. C'est le cinquième objectif de ce projet : proposer des solutions de durcissement de ces FDY pour les environnements spatiaux. Enfin, un dernier objectif consiste à réaliser une source laser fibrée fonctionnant en conditions amplificatrices en environnement radiatif.

Dans cette partie ont été mis en évidence les divers et nombreux défauts qui peuvent être présents dans les fibres optiques que nous avons étudié. Les centres colorés dont la nature nécessitera l'utilisation de divers moyens de caractérisation, sont responsables du noircissement et d'une atténuation dans les fibres. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de cette atténuation, nous étudierons ces défauts ainsi que la dégradation qu'implique leur présence.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

| | | |
|-------|---|-----------|
| 2.1 | Fabrication | 54 |
| 2.1.1 | La MCVD | 54 |
| 2.1.2 | Le fibrage | 55 |
| 2.1.3 | Préparation des échantillons pour caractérisation sur échan- tillons "massifs" | 56 |
| 2.1.4 | Les échantillons du projet | 57 |
| 2.1.5 | La spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X | 58 |
| 2.2 | Irradiations | 60 |
| 2.2.1 | Rayons X | 60 |
| 2.2.2 | Rayons Gamma | 62 |
| 2.2.3 | Protons | 63 |
| 2.3 | Caractérisations "post mortem" | 64 |
| 2.3.1 | Spectrophotométrie d'absorption | 64 |
| 2.3.2 | TL | 66 |
| 2.3.3 | RPE | 70 |
| 2.4 | Caractérisation "en ligne" | 72 |
| 2.4.1 | Banc "pompe-sonde" | 72 |
| 2.4.2 | Banc "amplificateur" | 75 |
| 2.5 | Conclusions | 75 |

2.1 Fabrication

2.1.1 La MCVD

Nous disposons au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée d'un centre de fabrication de fibres optiques. La technologie utilisée pour fabriquer les « préformes » (barreau de verre préfigurant les fibres) est la MCVD. Ce sont les travaux de la société Corning sur la fabrication de verres avec une faible atténuation qui sont à l'origine de cette technologie. Le procédé MCVD a par la suite été développé par Bell Labs en 1974 [15] et repose sur la réaction chimique de réactifs (des vapeurs d'halogénures) avec un gaz vecteur : l'oxygène. Ces deux gaz sont injectés simultanément dans un tube substrat (commercial) de silice par la même extrémité (l'amont), et les résidus gazeux sont récupérés à l'autre extrémité (l'aval) pour être retraités par un laveur de gaz. Le centre de préforme est équipé de 3 types de bulleurs contenant les trois éléments que nous utilisons le plus souvent, ils sont sous forme de chlorure : le silicium (SiCl_4), le phosphore (POCl_3) et le Germanium (GeCl_4). Ces bulleurs sont enfermés dans une enceinte thermostatée et les débits de gaz en entrée de chacun de ces bulleurs sont contrôlés. Ce sont ces débits qui "pilotent" le dépôt. La vapeur d'halogénure est générée par bullage dans des solutions de tétrachlorure de silicium ou de trichlorure de phosphore, pour les 2 réactifs utilisés dans cette thèse. La réaction chimique entre les réactifs gazeux et le gaz porteur (O_2) injectés dans le tube permet de fabriquer des cendres d'halogénures par oxydation au niveau de la flamme d'un chalumeau mobile (Figure 2.1). Ces cendres se déposent dans le tube en silice maintenu en rotation permanente sur un tour de verrier (quelques dizaines de tours par minute afin d'assurer une homogénéité radiale).

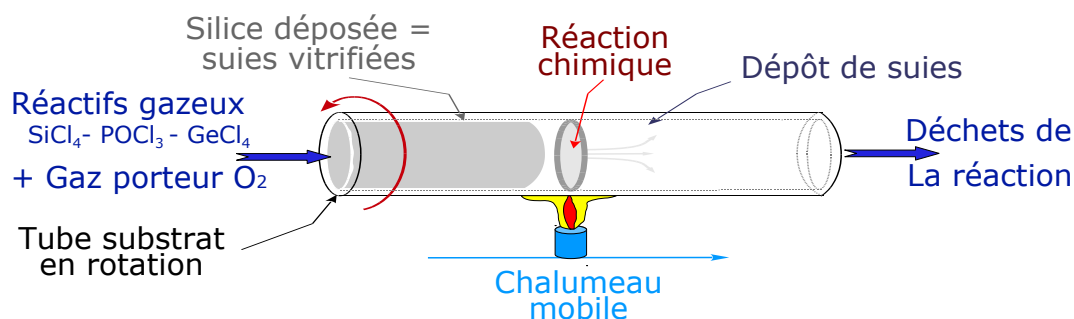
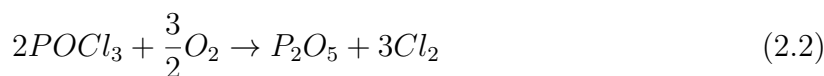
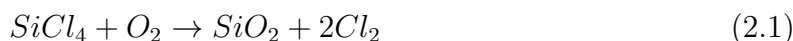


FIGURE 2.1 – Phase de dépôt en MCVD

La réaction d'oxydation permet d'obtenir un dépôt de silice ultra pure (2.1) ou d'un phosphate (2.2) :



L'apparition de la silice sous sa forme SiO_2 se fait au niveau de la flamme du chalumeau, ce dernier étant mobile le long de la préforme et permettant d'assurer une température d'environ 1500 °C lors de la phase dite de « dépôt ». Plusieurs couches de dépôt (ou passes) seront effectuées afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée pour la gaine et le cœur.

La silice ainsi déposée à l'intérieur du tube forme une fine couche poreuse, dont la structure est encore composée de nombreux interstices. Pour les fibres dites « spéciales » telles que celles dopées à base de TR, ce milieu poreux est favorable à l'insertion de dopants. Dans l'installation du laboratoire seuls le germanium, le silicium, le phosphore et le fluor peuvent être apportés sous forme gazeuse. Les autres dopants (aluminium, TR ...) sont apportés par trempage en solution. Le dépôt poreux est plongé dans une solution aqueuse ou alcoolique contenant les dopants. Suite à ce trempage, la préforme est séchée avant d'être recuite pour vitrifier le dépôt. La phase suivante est le rétreint qui consiste à fermer le tube pour obtenir un barreau dont la structure sera homothétique à celle de la fibre (Figure 2.2). Dans cette phase, le chalumeau se déplace de l'aval vers l'amont. Une aspiration est maintenue du côté où les gaz étaient injectés afin d'éviter tout dépôt d'impuretés indésirables. Le rétreint s'effectue à une température de l'ordre de 1800 °C.

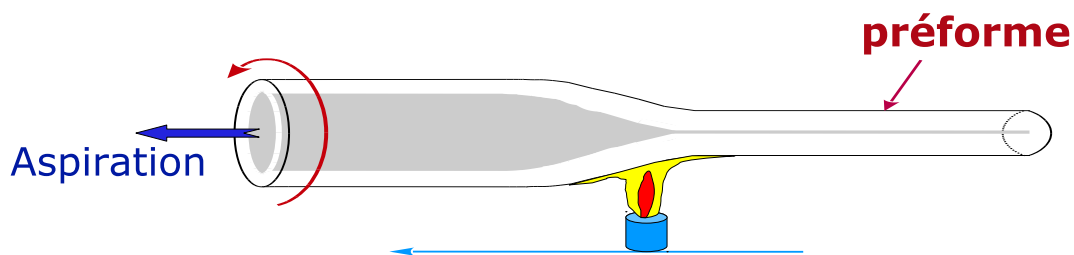


FIGURE 2.2 – Phase de rétreint en MCVD

La préforme ainsi produite est un barreau de verre d'une trentaine de centimètres de long et d'environ un centimètre de diamètre. Elle sera utilisée avant l'étape de fibrage pour produire des échantillons massifs (tranches et frites). La plus grande partie de la préforme est cependant transformée en fibre optique de diamètre externe 125 μm .

2.1.2 Le fibrage

Le fibrage consiste en la transformation du barreau de préforme en fibre optique par étirage. Cet étirage est homothétique puisque la fibre obtenue conserve toutes les propriétés géométriques et structurales de la préforme (rapport des diamètres du coeur et de la gaine, indices de réfraction, ...). Il est réalisé sur une tour de fibrage (Figure 2.3).

La préforme est disposée verticalement dans un four résistif annulaire. En chauffant aux alentours de 2200 °C, la préforme en verre se ramollit suffisamment et passe dans un état visqueux. Par gravité, elle s'écoule sous la forme d'un fin capillaire : la fibre optique. Cette fibre passe dans un premier temps à travers un capteur : le mesureur de diamètre, puis au travers d'un godet d'enrobage et d'un four de polymérisation. Pour assurer l'homogénéité du diamètre de la fibre, le capillaire est entraîné par un cabestan dont la vitesse d'entraînement fixera le diamètre de cette dernière. Une fois les premiers mètres de fibre entraînés par le cabestan, le diamètre devient constant. On rajoute alors, dans le godet d'enrobage, de la résine polymère qui vient envelopper la fibre pour lui donner sa résistance mécanique une fois cuite dans le four de polymérisation.

La fibre est ensuite enroulée sur une bobine de diamètre 15 cm en général, pour pouvoir facilement enrouler les plusieurs centaines de mètres de fibre produits.

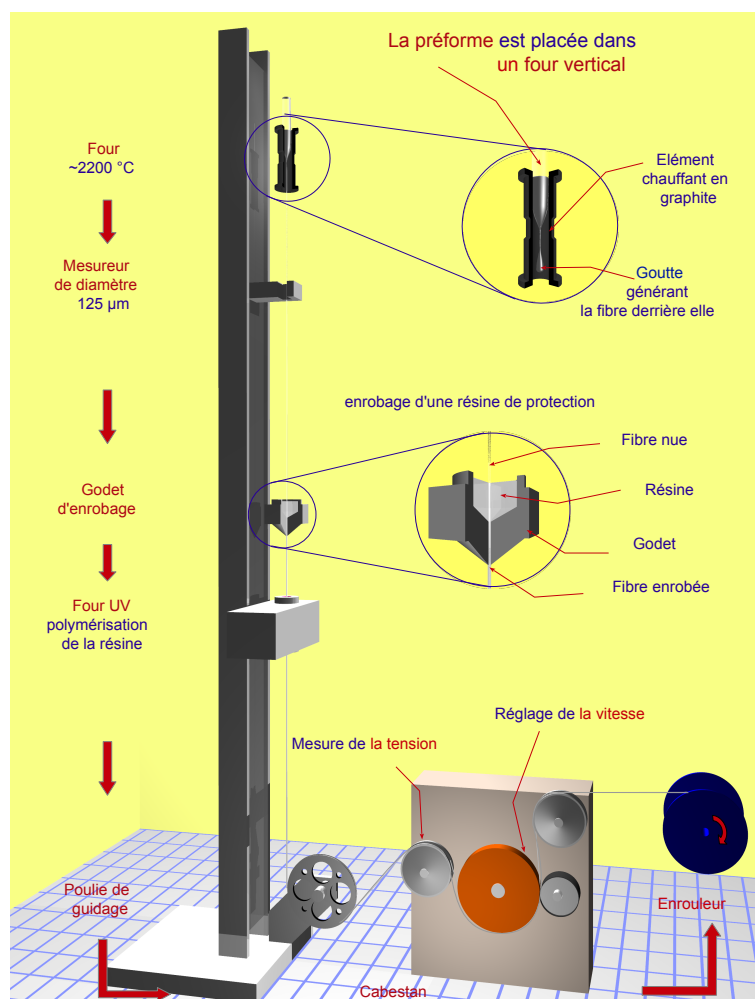


FIGURE 2.3 – Tour de fibrage et processus d'étirage

2.1.3 Préparation des échantillons pour caractérisation sur échantillons "massifs"

La préparation des échantillons est un travail fastidieux mais nécessaire pour les caractérisations du matériau. La première étape consiste à découper la préforme en tranches pour obtenir des disques avec la partie déposée (gaine et surtout le cœur) au centre. Ce découpage nécessite une scie à fil diamanté dont le fil souvent dégradé rallonge considérablement les temps de découpe. A partir de ces tranches nous réalisons :

- des "frites" : ce sont des parallélépipèdes découpés autour du cœur, de section carrée de 2 mm de côté et de 4 mm de long. Ces "frites" sont utilisées principalement pour les mesures en RPE.
- des "tranches" : qui sont des disques de préforme dont les 2 faces ont été polies avec une qualité optique. Ces "tranches" sont utilisées pour les mesures d'absorption, d'émission (thermoluminescence) et aussi pour les analyses chimiques permettant de vérifier les concentrations de dopants visées lors de la fabrication.

Dans le cas des "tranches", les mesures de caractérisation nécessitent la réalisation d'un polissage des deux faces de qualité optique. Cette étape est la plus chronophage. Il faut,

dans un premier temps, utiliser une poudre d'alumine diluée dans de l'eau et un support en fonte. En fait, plusieurs poudres d'alumine de granulométries décroissantes sont utilisées pour abraser de plus en plus finement la surface des échantillons, avec des durées de polissage de plus en plus longues, comme indiqué dans la Figure 2.4. Dans un second temps, un liquide colloïdal déposé sur un plateau synthétique est utilisé pour l'obtention du polissage optique.

| Solution | Durée du polissage |
|--------------------------|--------------------|
| Alumine 40 μm | 5 min |
| Alumine 12 μm | 15 min |
| Alumine 3 μm | 30 min |
| Liquide colloïdal | 45 min |

FIGURE 2.4 – Solutions et durées de polissage

2.1.4 Les échantillons du projet

Dans le cadre du projet de recherche PARADYSIO (ANR 11–JS04–007–11), il était prévu une étude systématique sur des variations de composition pour des fibres dopées ytterbium. Les échantillons produits, avec leur noms, sont résumés sur la Figure 2.5.

La production de préformes a commencé par des aluminosilicates :

- deux préformes ne contenant que de la silice et de l'aluminium (K04 et K05)
- un lot de 9 préformes présentant des variations systématiques de concentration en aluminium et en ytterbium (K10 à K15, L13, L19 et L21)
- deux préformes ne contenant que de la silice et de l'ytterbium (K36 et K38).

Dans le lot initial des 9 préformes, 3 se sont avérées ne pas correspondre à la composition recherchée d'après le retour des analyses chimiques et ont par conséquent été remplacées. Par la suite un lot de préformes contenant du phosphore a été fabriqué. Mais l'utilisation de cet élément s'est avérée assez complexe. En effet le phosphore tout comme la silice, est déposé directement par la MCVD. Nous voulions de fortes concentrations en phosphore, au moins équivalentes à celles utilisées pour l'aluminium, afin de faire varier le ratio de concentration Al/P. L'objectif étant d'observer les effets sur le noircissement lié à la variation de ce ratio tel que décrit par Deschamps *et al.* [171]. Il a donc été nécessaire d'adapter la méthode de fabrication à ce besoin. Ainsi pour sur-concentrer la préforme en phosphore, il a été décidé de faire des dépôts en "passe arrière", c'est à dire de chauffer en remontant dans le sens opposé de la propagation des gaz. Les échantillons de phosphosilicates produits sont :

- trois préformes ne contenant que du phosphore (L09, L27 et L28)
- une préforme contenant du phosphore et de l'aluminium (L32)
- deux préformes contenant du phosphore, de l'aluminium et de l'ytterbium, l'une avec $[\text{Al}]/[\text{P}] > 1$ (M07) et l'autre avec $[\text{Al}]/[\text{P}] < 1$ (M08).

Un dernier lot de préformes a enfin été fabriqué. Cette fois, le but visé est l'étude du durcissement lié au cérium. Les aluminosilicates dopées ytterbium-cérium sont :

- deux préformes avec deux concentrations différentes en cérium (M10 et M11).
- une préforme avec un dopage non uniforme : une partie étant dopée simplement aluminium et cérium, une deuxième partie présentant un gradient de concentration

en ytterbium et, pour finir, une troisième partie avec une concentration maximale et constante des trois dopants (M23am et M23av).

Notons qu'une préforme ne contenant que de la silice déposée a été réalisée pour servir de référence et de point de comparaison pour les préformes de compositions plus complexes (L02).

Tous ces échantillons sont présentés dans la Figure 2.5 résumant leurs caractéristiques : nom, compositions théorique et observée lors de l'analyse chimique par la technique EDX (voir ci après). Les concentrations étant données ici en pourcentage massique pour chaque dopant.

| Echantillon | K04 | K13 | L19 | K12 | K36 |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Concentrations visées | [Al] : 0,89% | [Al] : 0,18% | [Al] : 0,18% | [Al] : 0,18% | [Yb] : 0,5% |
| Concentrations observées | [Al] : 1,97% | [Yb] : 0,12% | [Yb] : 0,40% | [Yb] : 0,57% | [Yb] : 1,24 |
| | | [Al] : 0,32% | [Al] : Ø | [Al] : 0,15% | |
| | | [Yb] : Ø | [Yb] : Ø | [Yb] : 3,40% | |

| K05 | K11 | L13 | K10 | K38 |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| [Al] : 0,89% | [Al] : 0,89% | [Al] : 0,89% | [Al] : 0,89% | [Yb] : 0,14% |
| [Al] : 0,53% | [Yb] : 0,11% | [Yb] : 0,39% | [Yb] : 0,57% | [Yb] : 0,69 |
| | [Al] : 0,67% | [Al] : 0,73% | [Al] : 0,64% | |
| | [Yb] : 0,78% | [Yb] : 1,17% | [Yb] : 3% | |

| K14 | L21 | K15 |
|--------------|--------------|--------------|
| [Al] : 4,33% | [Al] : 4,32% | [Al] : 4,32% |
| [Yb] : 0,11% | [Yb] : 0,39% | [Yb] : 0,55% |
| [Al] : 2,92% | [Al] : 3,13% | [Al] : 3,31% |
| [Yb] : 0,75% | [Yb] : 1,08% | [Yb] : Ø |

| L09 | L27 | L28 | L32 | M07 | M08 |
|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| [P] : max | [P] : max | [P] : max | [Al] : 0,84% | [Al] : 0,84% | [Al] : 0,87% |
| | | | [P] : max | [P] : > 1% | [P] : < 1% |
| | | | | [Yb] : 0,54% | [Yb] : 0,56% |
| [P] : 0,80% | [P] : 0,59% | [P] : 3,80% | [Al] : 1,71% | [Al] : 0,30% | [Al] : 1,05% |
| | | | [P] : 4,84% | [P] : 4,16% | [P] : 1,70% |
| | | | | [Yb] : 0,69% | [Yb] : 1,09% |

| M10 | M11 | M23 av | M23 am |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| [Al] : 0,89% | [Al] : 0,88% | [Al] : 1,14% | [Al] : 1,12% |
| [Ce] : 0,29% | [Ce] : 1,13% | [Ce] : 1,13% | [Ce] : 1,13% |
| [Yb] : 0,57% | [Yb] : 0,57% | [Ce] : 1,13% | [Yb] : 0,79% |
| [Al] : 0,94% | [Al] : 1,27% | [Al] : 0,99% | [Al] : 1,11% |
| [Ce] : 0,41% | [Ce] : 0,97% | [Ce] : 0,71% | [Ce] : 0,94% |
| [Yb] : 1,16% | [Yb] : 1,53% | | [Yb] : 2,46% |

FIGURE 2.5 – Caractéristiques des échantillons produits dans le cadre du projet *PARADYSIO* données ici en % massiques

2.1.5 La spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X

Cette technique plus communément nommée par son acronyme anglais EDX pour "Energy-Dispersive X-ray spectroscopy", est une technique de microscopie qui permet de réaliser des analyses chimiques quantitatives des éléments dans une cible. Un faisceau d'électrons est collimaté sur une cible (métallique ou métallisée) qui va émettre un ensemble de rayons X caractéristiques des éléments qui la compose. Ces rayons X se présentent sous la forme de raies bien définies pour des énergies données, caractéristiques des éléments chimiques en présence. Le faisceau d'électron arrache des électrons dans des orbitales internes des divers éléments, les lacunes créées vont entraîner une désexcitation

en cascade d'électrons d'orbitales externes pour combler ces lacunes. L'énergie de ces désexcitations radiatives est emportée par des photons X collectés puis analysés par le spectromètre EDX (Figure 2.6).

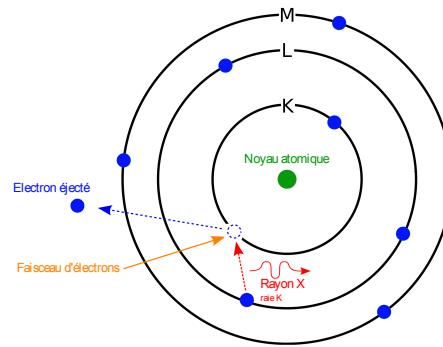


FIGURE 2.6 – Schéma atomique de la génération de rayons X par bombardement électronique

Dans notre cas l'échantillon est une tranche de préforme polie qui n'est pas conductrice et qui a donc été recouverte d'un revêtement conducteur carboné au préalable sur une de ses faces. Cette méthode d'analyse chimique localisée permet d'observer les éléments de numéro atomique Z allant de 4 (béryllium) à 90 (uranium). En ce qui nous concerne les éléments composant les échantillons dopés TR sont contenus dans cette gamme de numéro atomique, le plus élevé étant celui de l'ytterbium (70). Dans le cas de nos échantillons, nous mesurons des spectres caractéristiques de la composition comme celui de la Figure 2.7.

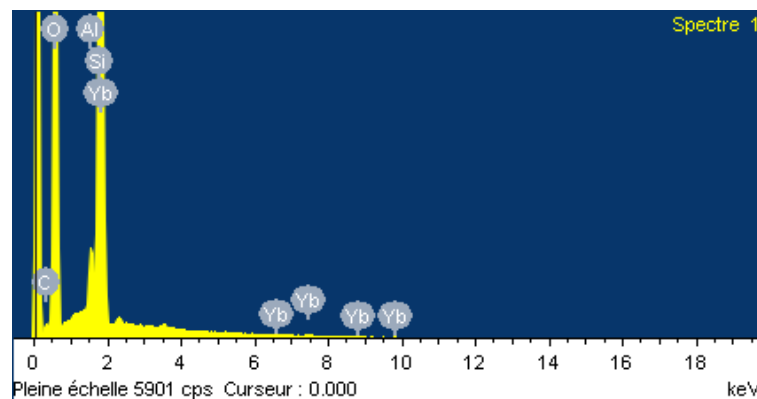


FIGURE 2.7 – Spectre EDX pour l'échantillon K10

L'EDX a une limite de détection de l'ordre du millier de ppm soit environ 0.1 % molaire. Ainsi, pour des échantillons faiblement dopés, les mesures EDX ne permettent pas d'estimer la teneur en dopants. On observe néanmoins la signature des diverses raies X mais le nombre de photons comptés pour chacune de ces raies n'est pas suffisant pour être statistiquement représentatif de la concentration de l'élément.

2.2 Irradiations

Pour étudier la dégradation des fibres et des échantillons de préformes, divers types d'irradiations ont été utilisés :

- des rayons X (LPMC).
- des rayonnements gamma (irradiations TRAD et CEA).
- des protons (irradiations au cyclotron biomédical du centre Antoine Lacassagne, Nice).

Ces irradiations servent à reproduire la dégradation qui peut avoir lieu dans un environnement radiatif. Dans un premier temps les effets des diverses radiations ont été comparés, ce qui a permis de valider l'utilisation en routine des rayons X, lesquels sont toujours disponible.

2.2.1 Rayons X

Nous disposons au laboratoire d'un générateur de rayons X muni d'un tube à anticathode de cuivre. Les rayons sont produits de manière traditionnelle par le bombardement de l'anticathode à l'aide d'électrons accélérés par une haute tension. Ils consistent en des photons de fluorescence caractéristiques du cuivre, en l'occurrence les raies K_α (8 keV) et K_β (8,9 keV), et du fond d'émission continu lié au rayonnement de freinage (ou Bremsstrahlung) dont le spectre est donné pour information sur la Figure 2.8 (pour une tension d'accélération de 45 kV).

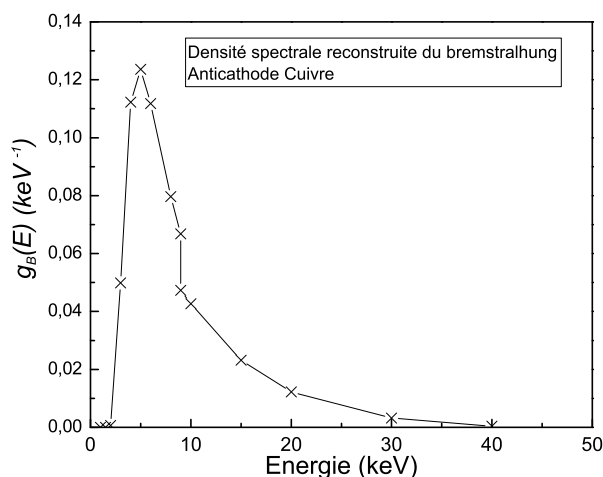


FIGURE 2.8 – Spectre du fond d'émission continu pour une tension d'accélération de 45 kV

Deux paramètres physiques permettent d'ajuster les caractéristiques du faisceau émis :

- La tension d'accélération des électrons : elle conditionne la partie continue du spectre énergétique en fixant notamment son énergie maximale. Au LPMC, nous utilisons de manière invariable une tension de 45 kV de sorte qu'aucun photon X ne peut avoir une énergie supérieure à 45 keV. Pour cette valeur, on estime que l'intensité du rayonnement émis est concentrée à 51,4% dans la raie K_α et à 7,1% dans la raie K_β , le reste étant lié au fond continu du rayonnement. Autrement dit, près de 60% de l'intensité émise correspond aux raies caractéristiques à 8 et 8,9 keV.

- Le courant parcourant le filament qui émet les électrons par effet thermoïonique. Sa valeur est variable, elle sert à fixer le débit de dose. La courbe d'étalonnage (débit de dose en fonction du courant) mesurée pour notre générateur à une distance de 5 cm de la fenêtre de sortie est présentée sur la Figure 2.9 avec son ajustement linéaire. Les mesures ont été réalisées avec une chambre d'ionisation plate (PTW 23342) et les débits sont donnés dans l'air. Comme le montre la Figure 2.9, nous pouvons à cette distance réaliser des débits de dose variant typiquement de 10 à 350 Gy/min dans l'air. Des valeurs plus petites peuvent être réalisées en éloignant la fenêtre de sortie de l'échantillon à irradier, mais les irradiations sont alors plus longues.

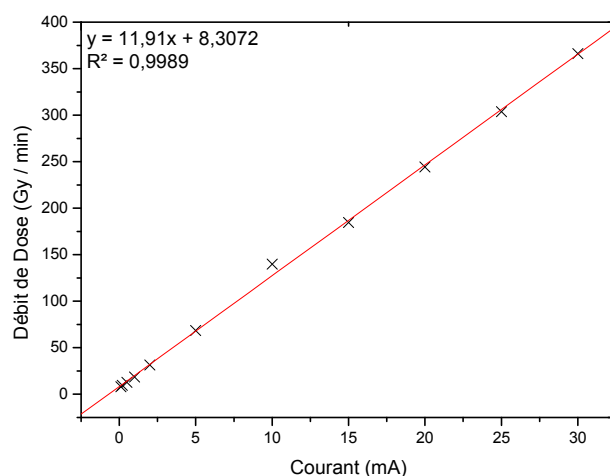


FIGURE 2.9 – Etalonnage du générateur de rayons X avec des tirs de 1 minute pour une haute tension de 45 kV

Compte tenu de la faible énergie des rayons X produits par notre générateur, il est intéressant d'étudier brièvement leur profondeur de pénétration dans la silice, en particulier le libre parcours moyen ($1/\mu$) des photons d'environ 8 keV. Ce terme ($1/\mu$) représente la profondeur pour laquelle 37% des photons sont atténués. La valeur de μ a été obtenue à partir des ressources de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) et grâce au logiciel en libre-service proposé pour calculer les coefficients massiques d'atténuation (μ/ρ) en fonction du matériau [207].

Comme le montre la Figure 2.10a, on obtient dans le cas de la silice un coefficient d'atténuation massique pour des photons à 8 keV : $\mu/\rho(\text{SiO}_2)$ de 36,2 g/cm². Connaissant la masse volumique de la silice ($\rho = 2,32$ g/cm³), on en déduit un parcours moyen de 122 μm .

Sur la Figure 2.10b, il apparaît très clairement qu'après quelques centaines de microns, les photons ont en majorité été atténués.

Dans le cas des fibres optiques irradiées avec les rayons X au laboratoire, le libre parcours moyen est du même ordre de grandeur que le diamètre de la fibre optique nue (sans la gaine en résine polymère), donc la plus grande partie des rayons X sera atténuée dans la fibre optique (63 %). Dans le cas des caractérisations sur des tranches de préforme, dont l'épaisseur est d'environ 1 mm, donc très supérieure au libre parcours moyen, l'impact est plus important : la tranche ne sera pas irradiée sur toute son épaisseur. C'est ce que nous pouvons observer sur la Figure 2.10b, où pour une profondeur de 1 mm de silice, plus

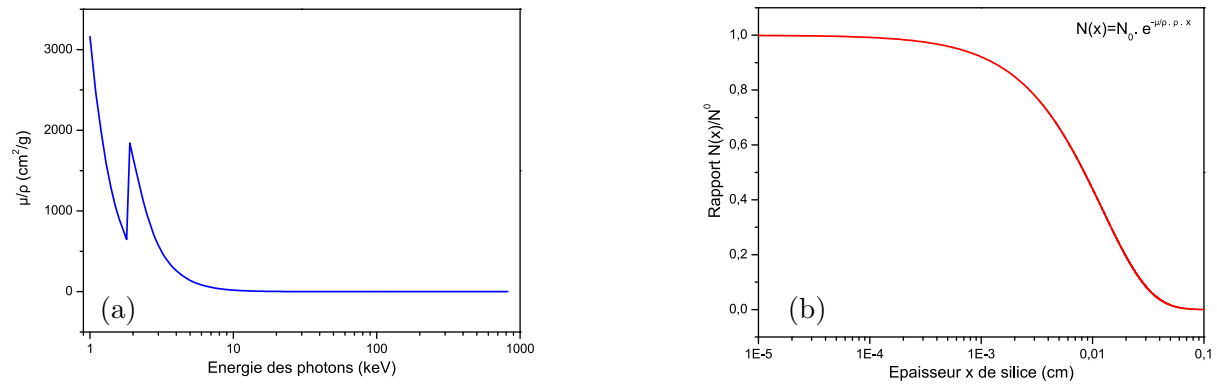


FIGURE 2.10 – Coefficient d'atténuation massique des rayons X dans la silice (a) et courbe d'atténuation des rayons X de 8 keV dans la silice (b)

aucun rayon X n'est mesurable. Plus précisément après une profondeur de cinq dixièmes de millimètre, seul 1 % des rayons X ont traversé la silice.

La Figure 2.11a montre, pour le faisceau de rayons X issus de notre tube, le profil de dose distribuée en profondeur dans de la silice pure (proportions massiques : 46,7155% silicium et 53,2845% oxygène), mais aussi pour un verre dopé (avec du germanium par exemple). En ordonnées, ce profil est exprimé en dose silice (Gy silice) pour 1 Gy mesuré dans l'air par notre chambre d'ionisation. A l'aide de ces résultats, nous avons tracé sur la Figure 2.11b la courbe du rapport de la dose moyenne déposée dans une silice d'épaisseur d à la dose déposée dans l'air, en fonction de d . Pour les épaisseurs inférieures à 0,29 mm, la dose moyenne dans la silice est supérieure à la dose air mesurée (cas de nos fibres optiques). Pour les épaisseurs supérieures à la profondeur de pénétration du rayonnement dans la silice, l'énergie déposée dans la silice ne dépend plus de d et la diminution de la dose moyenne répond uniquement de l'augmentation du volume de l'échantillon qui accompagne celle de d . La décroissance suit alors logiquement une loi en $1/d$.

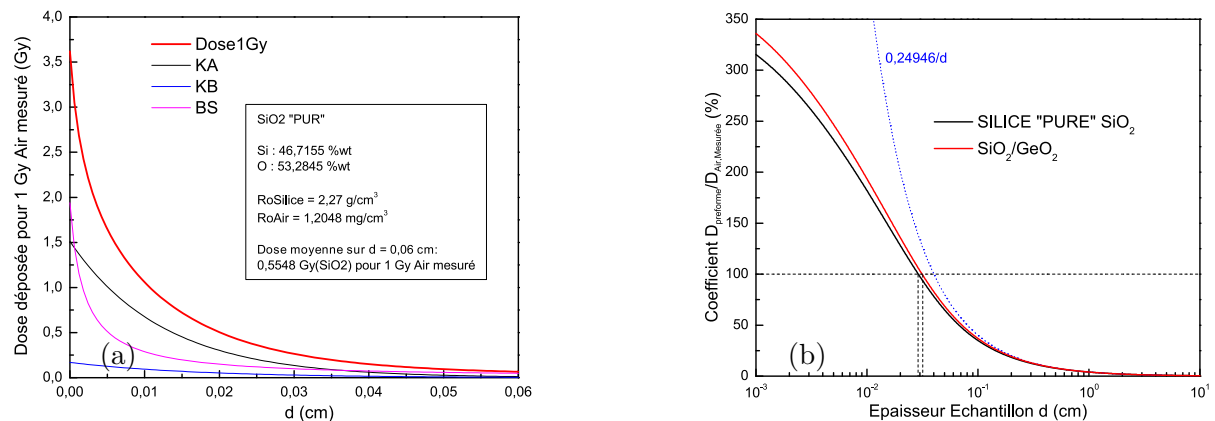


FIGURE 2.11 – Profil de distribution de dose (a) et rapport entre dose air et dose silice (b) en fonction de la profondeur pour les rayons X issus de notre générateur

2.2.2 Rayons Gamma

Les irradiations X n'étant pas assez pénétrantes, une source de rayonnements ionisants plus énergétique est nécessaire pour réaliser des irradiations uniformes dans toute l'épais-

seur de nos échantillons massifs. Les irradiations gamma réalisées durant le projet ont été effectuées dans des irradiateurs industriels avec des sources de cobalt (^{60}Co) tels que celui de la société TRAD de Toulouse ou celui du CEA Saclay. Le cobalt est un élément radioactif qui se désintègre en donnant naissance à deux rayonnements gamma très intenses de 1.1732 MeV et 1.3325 MeV (Figure 2.12a). Ces photons ont une énergie beaucoup plus importante que les rayons X de notre laboratoire. Ils permettent de déposer une dose uniformément sur toute l'épaisseur (~ 1 mm) de nos échantillons massifs (Figure 2.12b).

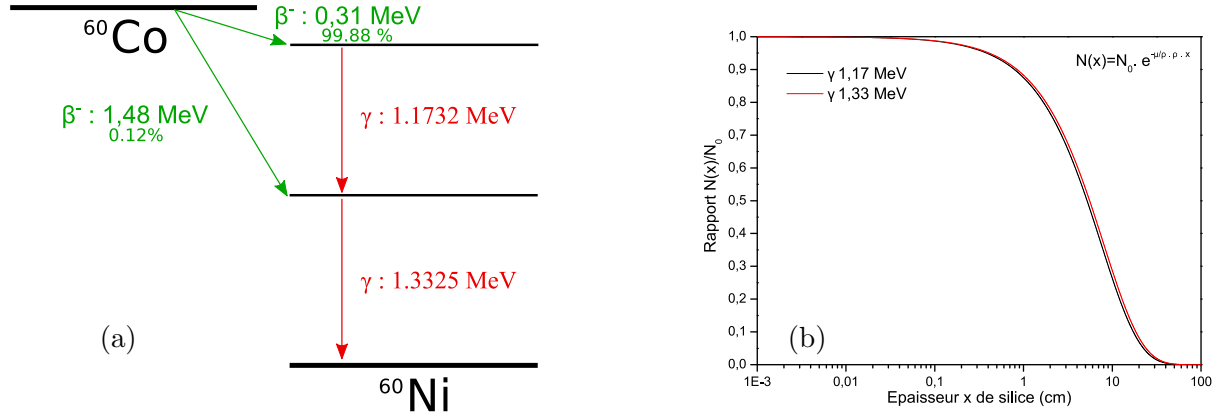


FIGURE 2.12 – Schéma de désintégration du ^{60}Co (a) et courbes d'atténuation pour els deux énergies de photon (b)

2.2.3 Protons

Comme nous l'avons vu dans la présentation de l'environnement spatial (Environnement radiatif naturel : l'espace), les protons de différentes énergies sont naturellement abondants dans l'espace (en fonction de l'orbite). Pour appréhender l'effet de ces particules, nous avons donc procédé à des irradiations avec des protons, au centre Antoine Lacassagne, centre de lutte contre le cancer de Nice (groupe UNICANCER). Ce centre dispose depuis 1991 d'un cyclotron produisant des p^+ à 62,5 MeV pour le traitement des mélanomes oculaires (un second cyclotron de 240 MeV sera prochainement mis en service). Les irradiations ont été effectuées à titre de test mais ne peuvent être conduites en routine. En effet, les échantillons ont été disposés sur un support conçu spécifiquement (Figure 2.13) et irradiés entre deux traitements. De plus cette irradiation étant très énergétique elle conduit à des problèmes d'activation transitoire de la matière. Certaines irradiations ont donc été réalisées en utilisant le faisceau de protons de 62,5 MeV du centre hospitalier. Comme ce sont des particules chargées, leur parcours dans la matière présente un pic de Bragg (zone de dépôt maximal de la dose) à une distance donnée de la sortie du faisceau et qui dépend principalement de l'énergie des protons. Les protons peuvent donc traverser la matière en l'ionisant très faiblement jusqu'à la profondeur du pic de Bragg où ils déposent toute leur énergie qui est "absorbée" par la silice. Les échantillons sont placés à environ 10 cm de la sortie du faisceau et le parcours des protons de 62 MeV est d'environ 2 cm, par conséquent ces protons traversent entièrement nos échantillons.

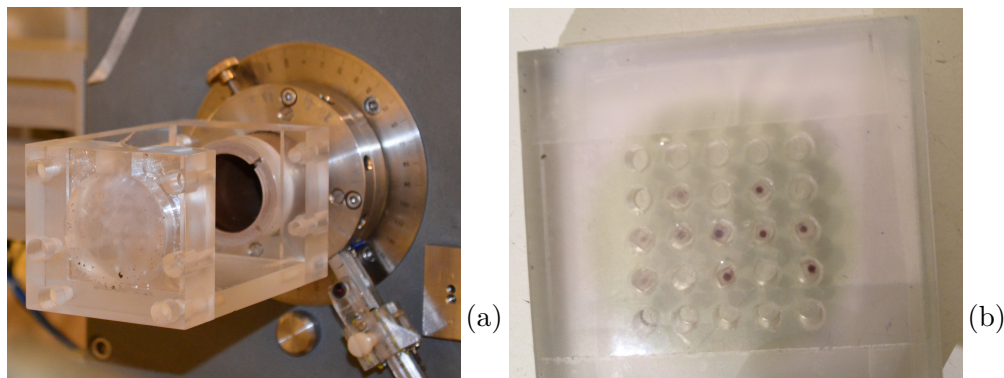


FIGURE 2.13 – Photographie de la sortie du faisceau de protons avec les échantillons placés pour l'irradiation (a) et photographie des échantillons après irradiation avec la marque laissée par le faisceau (b)

2.3 Caractérisations "post mortem"

Pour comprendre les mécanismes de noircissement, liés entre autre aux irradiations avec des rayonnements ionisants, tels que ceux précédemment cités, nous avons utilisé diverses techniques de caractérisation "post mortem". Ce qualificatif fait référence au fait que les mesures de caractérisation sont réalisées après irradiation de l'échantillon puis comparées à celles obtenues préalablement à l'irradiation. Même si ce protocole ne permet pas d'appréhender les cinétiques de dégradations sous irradiation, il est tout à fait pertinent pour étudier les centres colorés produits, leur nature, leurs propriétés et même, comme nous allons le voir, pour mettre en évidence les mécanismes physiques de dégradation. Cette première approche expérimentale doit bien entendu être complétée ensuite par des caractérisation dites « en ligne » (partie suivante) qui révéleront quant à elles les cinétiques de dégradation et les interactions entre photo- et radio-noircissements.

2.3.1 Spectrophotométrie d'absorption

C'est une méthode qui permet de mesurer l'absorption des photons, en fonction de leur longueur d'onde, par un échantillon pouvant se présenter sous diverses formes. Pour les échantillons massifs suffisamment fins, les mesures peuvent être réalisées en transmission. A chaque longueur d'onde, le spectrophotomètre illumine l'échantillon à l'aide d'un faisceau de mesure et il compare la puissance lumineuse P émergent de l'échantillon à celle d'un faisceau identique (P_0) parallèle et ne traversant pas d'échantillon (faisceau de référence). Si la réflexion sur la face d'entrée de l'échantillon est négligée (incidence normale), cette comparaison fournit la transmittance (ou transmission) de l'échantillon $T = P/P_0$ ou son absorbance : $A = -\text{Log}_{10}(T)$. En principe, les faisceaux de photons sont atténués conformément à la loi de Beer-Lambert ((2.3)) :

$$T = \exp^{-\sigma \times N \times l} \quad (2.3)$$

où σ est la section efficace d'absorption du matériau à une longueur d'onde donnée, N la densité volumique de centres impliqués dans l'absorption des ces photons et l l'épaisseur de l'échantillon. Une mesure de T ou A permet alors de remonter au produit $\sigma \times N$, et donc à la densité d'absorbants si la section efficace peut être connue par ailleurs.

En pratique, il est rare que l'absorption résulte d'un centre absorbant de type unique.

A une longueur d'onde donnée, la transmission résulte le plus souvent de la superposition de différentes bandes d'absorption plus ou moins larges. Dans ce cas, l'exploitation des mesures nécessite de pouvoir réaliser une déconvolution en énergie des spectres d'absorption, la conversion longueur d'onde – énergie étant réalisée grâce à l'équation de Planck–Einstein (2.4).

$$E = E_{ne} - E_{nf} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

Cela consiste à en rechercher une décomposition sous la forme d'une somme de bandes de formes connues, le plus souvent des gaussiennes. La solution d'un tel problème, si elle existe presque toujours, n'est pas forcément unique. Pour favoriser l'émergence d'une solution physiquement correcte, il est nécessaire d'appuyer la déconvolution sur des données établies par ailleurs (littérature) sur la position centrale des bandes, leurs largeurs à mi-hauteur (*cf.* La silice amorphe et ses défauts intrinsèques ou Annexe 1 : Caractéristiques principales des défauts).

Nous disposons au laboratoire de deux types de spectrophotomètre :

- Le Cary 500 de *VARIAN* (1997), couvrant la gamme 175 – 3300 nm.
- Le Lambda 1050 de *PERKIN–ELMER* (2012), couvrant la même gamme spectrale.

Les deux appareils ont été utilisés mais le Lambda 1050 présente des performances accrues. Il utilise dans l'IR un détecteur semi-conducteur de type InGaAs qui offre dans cette gamme de longueurs d'onde une bien meilleure sensibilité que le Cary 500 qui n'utilise quant à lui qu'un détecteur en sulfure de plomb (PbS) dans toute la région IR.

Les spectrophotomètres sont des appareils complexes contenant de nombreuses pièces d'optique alignées : monochromateurs, lampes, détecteurs, miroirs, chopper, etc., comme en témoigne la vue éclatée présentée sur la Figure 2.14. Par conséquent ce sont des équipements très sensibles à tout mouvement de l'ensemble de l'appareil ou à tout déplacement sur les faisceaux (échantillon).

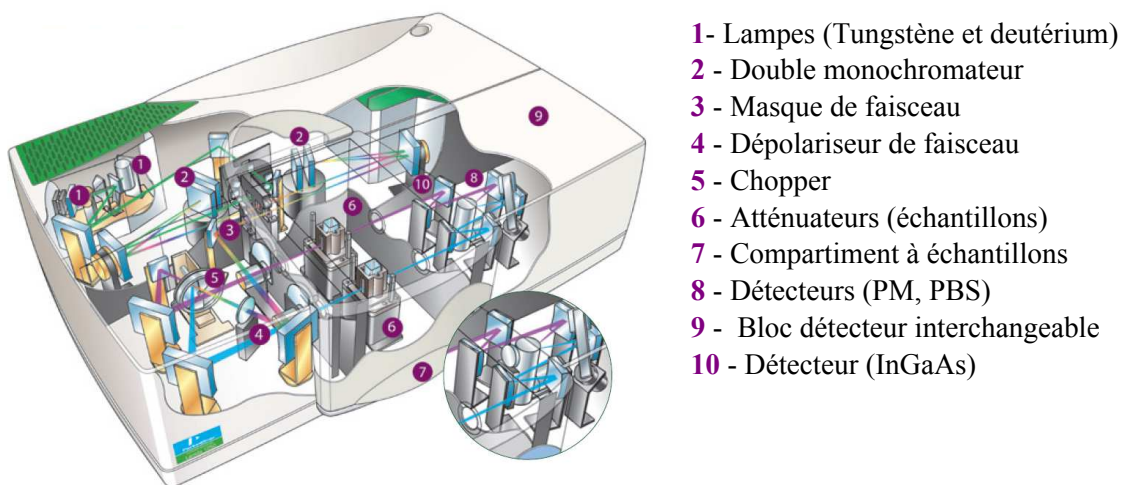


FIGURE 2.14 – Vue d'artiste des éléments internes d'un spectrophotomètre.

2.3.2 TL

Fondamentalement, la luminescence correspond à une émission de photons par un matériau à large bande interdite (semi-conducteur ou isolant) préalablement exposé à une irradiation ou une illumination. L'énergie apportée par le rayonnement incident à une longueur d'onde donnée est en partie ré-émise radiativement à une longueur d'onde plus grande. On peut distinguer 2 grandes catégories de luminescence en fonction du temps caractéristique τ_C qui s'écoule entre l'absorption et l'émission de photons :

- $\tau_C < 10^{-8}\text{s}$: la luminescence est quasi concomitante à l'irradiation. Un électron va, lors de l'absorption, passer de l'état fondamental à un état excité avant de revenir directement à son état fondamental en émettant un photon, c'est la fluorescence.
- $\tau_C > 10^{-8}\text{s}$: la luminescence est différée par rapport à l'irradiation. L'électron transféré vers un état excité ne va pas se désexciter radiativement directement vers le niveau fondamental mais être piégé sur un niveau métastable. Si la différence d'énergie entre ce niveau métastable (piège dans le gap) et la bande la plus proche est supérieure à quelques $k_B T$, alors l'électron reste piégé sur ce niveau de manière permanente. Pour faire sortir cet électron du piège, il faut lui fournir une énergie suffisante pour le ramener dans l'état excité à partir duquel il peut ensuite se désexciter de manière radiative vers son état fondamental, c'est la phosphorescence (Figure 2.15).

C'est dans cette seconde catégorie que se classe la TL. Il faut noter que ce type de luminescence n'est observé que consécutivement à l'exposition d'une radiation capable de produire, d'une façon ou d'une autre, des réactions d'ionisations dans le matériau. Puisque les photo- et radio-noircissements des fibres optiques que nous étudions résultent précisément de phénomènes d'ionisation, la technique de TL se révèle particulièrement adaptée à notre étude.

La Figure 2.15 présente un modèle standard de TL s'appuyant sur la génération de paires électrons-trous par les processus d'ionisation entre les bandes de valence et de conduction. Des variantes incluant l'ionisation par des photons sub-gap peuvent être proposées (ce sera le cas dans la description des processus de photo-noircissement plus loin dans ce travail). Les porteurs excités se piègent sur des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite et liés à des défauts, des impuretés ou des ions luminescents. Après irradiation, l'état d'équilibre de remplissage des pièges est sondé par la mesure TL pour laquelle on chauffe le matériau à vitesse constante (entre 1 et 20 $^{\circ}\text{C.s}^{-1}$, le vitesse de 1 $^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ étant la plus couramment utilisée). L'apport d'énergie thermique libère les porteurs depuis des pièges de plus en plus profonds à mesure que la température augmente. Par suite, les porteurs libérés peuvent se recombiner sur les centres ionisés de polarité opposée. Pour les centres luminescents, la recombinaison est radiative et les photons émis sont détectés par un photo-multiplicateur ou un analyseur optique. Le tracé de l'intensité TL en fonction de la température, ou thermogramme, fait apparaître des pics (chaque niveau piège fournit un pic). Leur position en température reflète la distribution des profondeurs de pièges, c'est à dire leur énergie d'activation thermique (qu'il est possible d'estimer). Le spectre de la TL mesurée permet également de caractériser et même d'identifier les centres de recombinaisons émissifs. En vidant les pièges et en assurant la recombinaison des porteurs, la lecture TL relaxe les effets ionisants de l'irradiation. Les pièges et les centres luminescents révélés par TL sont donc précisément ceux dont l'état de valence a été modifié par l'irradiation.

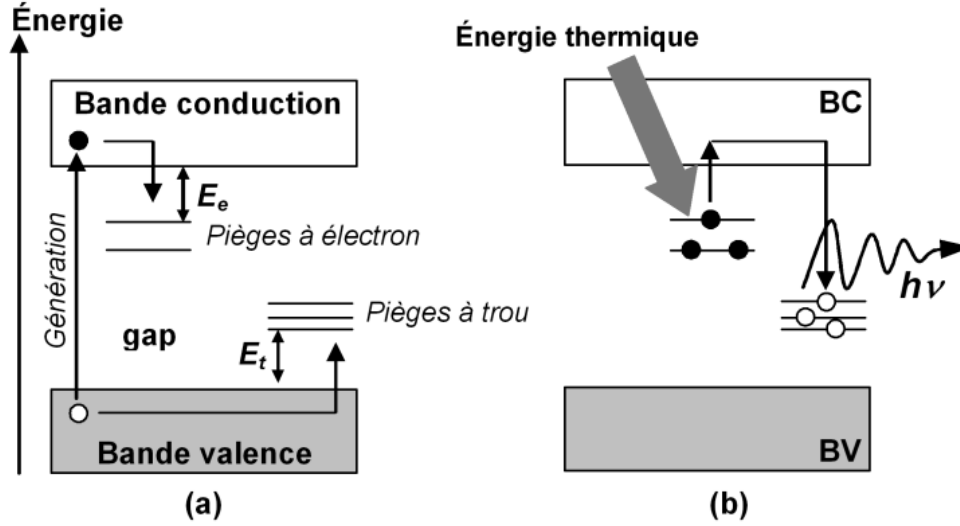


FIGURE 2.15 – Modèle standard de TL : (a) génération et piégeage, (b) lecture TL. Dans cet exemple, les électrons se dépiègent et se recombinent avec 3 centres à trous

Par rapport à la photo-luminescence, souvent utilisée pour étudier les centres radio-induits, la TL apporte aussi une information sur les centres non luminescents (pièges). Il s'agit donc d'une technique de caractérisation a priori très complète à double potentiel informatif. Son couplage aux mesures de spectrophotométrie, au travers des protocoles dits de "guérison thermique" exploités plus loin, renforce encore cet intérêt en permettant de surcroît d'établir le lien entre les centres pièges (caractérisés par TL avec notamment leur énergie d'activation) et les centres colorés révélés par spectrophotométrie d'atténuation induite et impliqués dans le noircissement.

Sur un niveau piège de profondeur E les électrons présentent une distribution d'énergie thermique de type Maxwell-Boltzmann d'où la probabilité p (équation(2.5)) pour un électron de quitter ce piège à une température donnée T .

$$p = se^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.5)$$

Avec $k_B = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann et s un facteur de fréquence dont la valeur est petite $\sim 10^{8-12} \text{ s}^{-1}$ et généralement considérée comme constante. Si le piège est peuplé de n électrons alors on peut écrire l'équation (2.6) qui définit la variation de population au cours du temps.

$$\frac{dn}{dt} = -pn = -nse^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.6)$$

Cette variation de population suppose que tous les électrons qui quittent le piège vont directement se recombiner avec un centre luminescent sans être repiégés sur d'autres niveaux dans le gap. Cette hypothèse d'un faible re-piégeage a été expliquée par Randall et Wilkins dans l'article *Phosphorescence and Electron Traps. II.* [208]. Si on considère que l'intensité du signal est proportionnelle au dépiégeage des électrons, on obtient alors

l'intensité pour un piège unique avec l'équation (2.7) en intégrant l'équation (2.6).

$$I = \frac{n_0 s}{q} e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{-\frac{s}{q} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{k_B \theta}} d\theta} \quad (2.7)$$

Avec $q = dT/dt$ la vitesse de chauffe utilisée et n_0 la population du piège avant le début du chauffage (à T_0).

On remarque une proportionnalité de l'intensité (I) de la TL avec la population initiale du piège n_0 qui croît elle-même avec la dose de rayonnement absorbé par le matériau. Les équations (2.6) et (2.7), d'après lesquelles l'intensité TL est supposée proportionnelle à n , constituent un modèle d'ordre cinétique 1 (modèle du 1er ordre). La TL peut être utilisée pour déterminer l'énergie d'activation E d'un pic TL simple. Tant que T reste proche de T_0 ($\sim 10\%$ de I_{max}) alors l'équation (2.7) se simplifie en l'équation (2.8) :

$$I \simeq n_0 s e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.8)$$

D'où l'équation :

$$\ln(I) = C - \frac{E}{k_B T} \quad (2.9)$$

D'après cette dernière équation, la représentation de $\ln(I)$ en fonction de $1/T$ conduit à des droites dont la pente vaut $-E/k_B$. L'énergie du défaut piège peut ainsi être déduite de façon expérimentale. Cette analyse est à la base de la méthode dite de la montée initiale c'est à dire "*Initial Rise*" pour déterminer les énergies d'activation des pièges.

La Figure 2.16 montre un pic TL théorique calculé d'après la formule de Randall et Wilkins (2.7) pour un piège de profondeur $E = 1$ eV, un facteur de fréquence $s = 10^8$ s⁻¹ et une vitesse de chauffe $q = 1$ °C.s⁻¹. Ce type de pic, dit du premier ordre, est caractérisé par son asymétrie, la partie descendante étant plus pentue que la partie ascendante.

Les Figures 2.17a et 2.17b montrent respectivement l'évolution de la température T_{max} , marquant la position du maximum du pic TL, et de la largeur à mi-hauteur du pic avec l'énergie d'activation E , à 2 vitesses de chauffe (1 et 10 °C.s⁻¹) et pour 2 valeurs de la fréquence maximale de dépiégeage s (10^8 et 10^{12} s⁻¹). Ces caractéristiques, sensiblement linéaires (à défaut de l'être rigoureusement), illustrent bien notamment la croissance de la température centrale du pic TL avec l'énergie d'activation du piège associé.

Une relation empirique (équation (2.10)) permettant d'exprimer l'intensité du signal TL a été décrite par May et Partridge [209] dans le cas d'un ordre cinétique b quelconque.

$$I = \frac{s' n_0^b}{q} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.10)$$

s' est un coefficient appelé facteur pré-exponentiel qui est lié au facteur de fréquence (équation (2.11)).

$$s = s' n_0^{(b-1)} \quad (2.11)$$

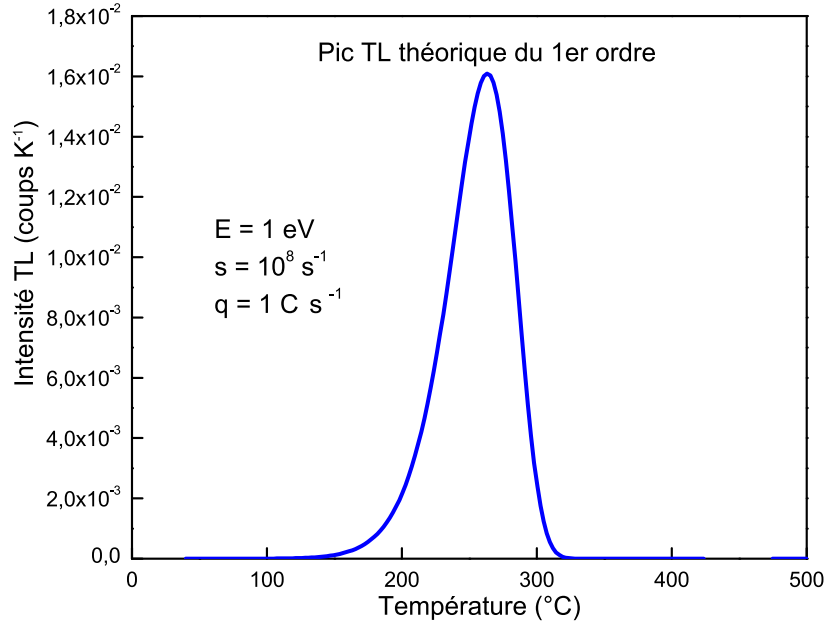


FIGURE 2.16 – Pic TL théorique dans le cas d'un modèle du 1^{er} ordre pour un piège de profondeur 1 eV

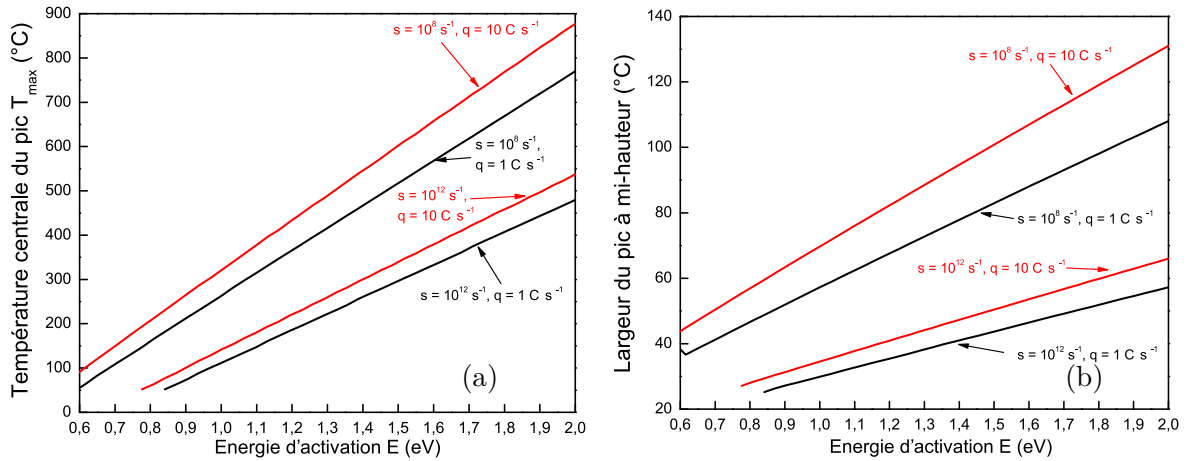


FIGURE 2.17 – Evolution de la position du pic TL (a) et évolution de sa largeur à mi-hauteur (b) en fonction de l'énergie d'activation pour divers facteurs de fréquence et rampes de températures dans un modèle du 1^{er} ordre

L'expression intégrée de l'intensité de la TL devient alors l'équation (2.12) :

$$I = \frac{n_0 s}{q} e^{-\frac{E}{k_B T}} \left[\frac{(b-1)s}{q} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{k_B T}} dT + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.12)$$

Lorsque $b = 2$, on obtient une expression qui est appelée équation du second ordre, alors que lorsque $b = 1$ l'équation (2.12) tend vers l'intégrale de Randall et Wilkins (on retrouve alors l'équation du premier ordre).

Pour réaliser des mesures de TL, divers appareils peuvent être utilisés :

- un lecteur de TL commercial : le TLD3500 de HARSHAW dont l'usage standard est la dosimétrie, mais qui a été adapté à nos besoins
- un lecteur de TL construit au laboratoire (Figure 2.18a), basé sur le même principe de fonctionnement que le TLD3500, il utilise un photomultiplicateur PHILIPS XP-2262B dont la réponse spectrale est donnée sur la Figure 2.18b.
- un analyseur de spectre optique multi-canal remplaçant le photomultiplicateur du lecteur précédent. Le spectrographe (CHROMEX 250IS) est couplé à un capteur CCD (LN/CCD-1100PB-UV/AR) (Figure 2.18c) lui même refroidi à 160 K. La réponse spectrale de ce capteur est donnée sur la Figure 2.18d pour deux réseaux différents (UV et visible).

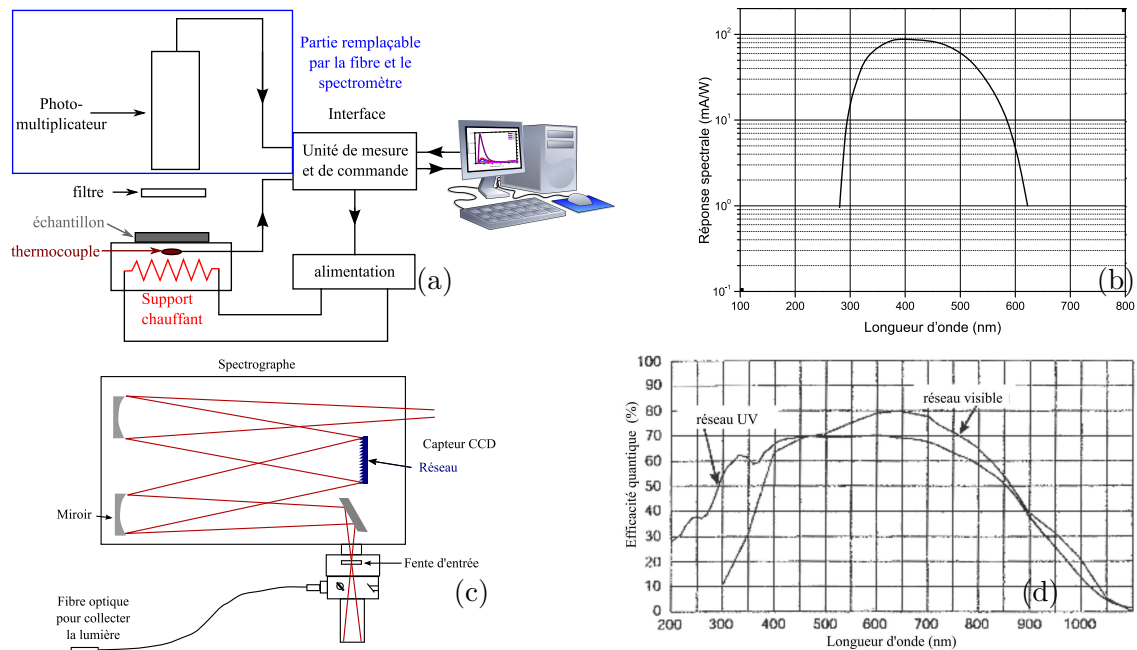


FIGURE 2.18 – Schéma de principe d'un lecteur TL classique (a) avec la réponse spectrale associée à son photomultiplicateur (b) ; schéma de principe du spectrophotomètre remplaçant le photomultiplicateur du montage précédent (c) avec la réponse spectrale pour deux réseaux du spectrographe (d)

Pour résumer, la TL permet de révéler la présence de divers centres de piégeage dans le gap, ces centres sont caractérisés par trois paramètres : l'énergie d'activation E , le facteur de fréquence s et l'ordre de cinétique b (lié à la forme du pic et caractéristique du mécanisme de piégeage). Comme nous l'avons déjà mentionné, l'analyse spectrale de la TL permet par ailleurs de caractériser les centres de recombinaison.

2.3.3 RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ou résonance de spin électronique est une méthode d'investigation volumique des défauts dans la matière. Elle concerne principalement les éléments paramagnétiques, c'est à dire qui ne possèdent pas d'aimantation naturelle, mais qui présentent une aimantation induite en présence d'un champ

magnétique. Les centres et défauts détectés par cette technique de caractérisation sont ceux possédant des électrons non appariés. Ces électrons, placés dans un champ magnétique, subissent une levée de dégénérescence de leur spin sous l'effet Zeeman et donc une séparation de leur niveau d'énergie en fonction du nombre de spin (Figure 2.19).

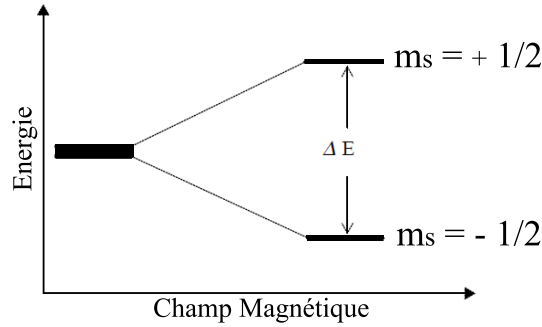


FIGURE 2.19 – Schéma de la levée de dégénérescence par le champ magnétique

En plus du champ magnétique statique, d'amplitude B_0 , le système est soumis à une onde électromagnétique radio-fréquence transverse à B_0 . Un photon de cette onde peut être absorbé si son énergie $h\nu$ est égale à la différence ΔE entre les niveaux $m_s \pm 1/2$. La condition de résonance s'écrit donc selon l'équation (2.13).

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (2.13)$$

Dans cette équation g_e est le facteur de Landé de l'électron libre, le magnéton de Bohr : $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$, ν la fréquence de l'onde électromagnétique et h la constante de Planck.

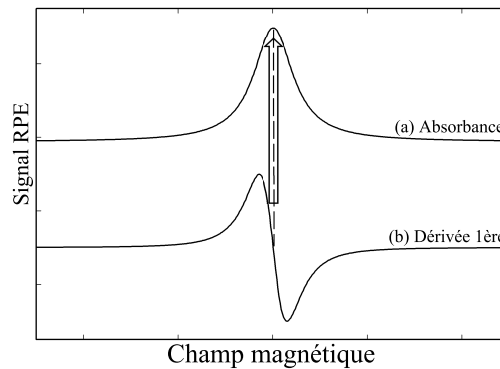


FIGURE 2.20 – Signaux obtenus en RPE

En pratique, la fréquence ν est fixée ($\sim 9,8 \text{ GHz}$) et c'est le champ magnétique qui est modifié pour rechercher les résonances où l'onde est absorbée. Les spectres de RPE représentent la dérivée première de l'absorption (Figure 2.20b). Pour remonter à l'absorbance (Figure 2.20a) il faudra donc les intégrer. Ces absorbances sont utiles car c'est grâce à elles qu'une mesure de RPE qualitative pourra devenir quantitative. Il existe en effet des échantillons de référence contenant un nombre de spin déterminé (étalons). En

enregistrant leur spectre RPE, nous pouvons calculer leur absorbance et par suite estimer la concentration en spins des défauts contenus dans les échantillons à caractériser.

Ainsi la RPE est une méthode de caractérisation qui permet de réaliser une identification des défauts mais aussi une quantification de ces derniers.

2.4 Caractérisation "en ligne"

Toutes les méthodes de caractérisation précédentes visaient à étudier les divers défauts induits par irradiation dans un matériau donné. Les bancs de caractérisation "en ligne" servent à réaliser des études de dégradation plus applicatives, c'est à dire dans des conditions proches des conditions de service. Le but est d'étudier les cinétiques de dégradation (noircissement), de blanchiment et de caractériser leur interaction, que ce soit sous pompe et/ou sous irradiation. Ici sont présentés des bancs expérimentaux originaux, construits et perfectionnés au cours de cette thèse.

2.4.1 Banc "pompe—sonde"

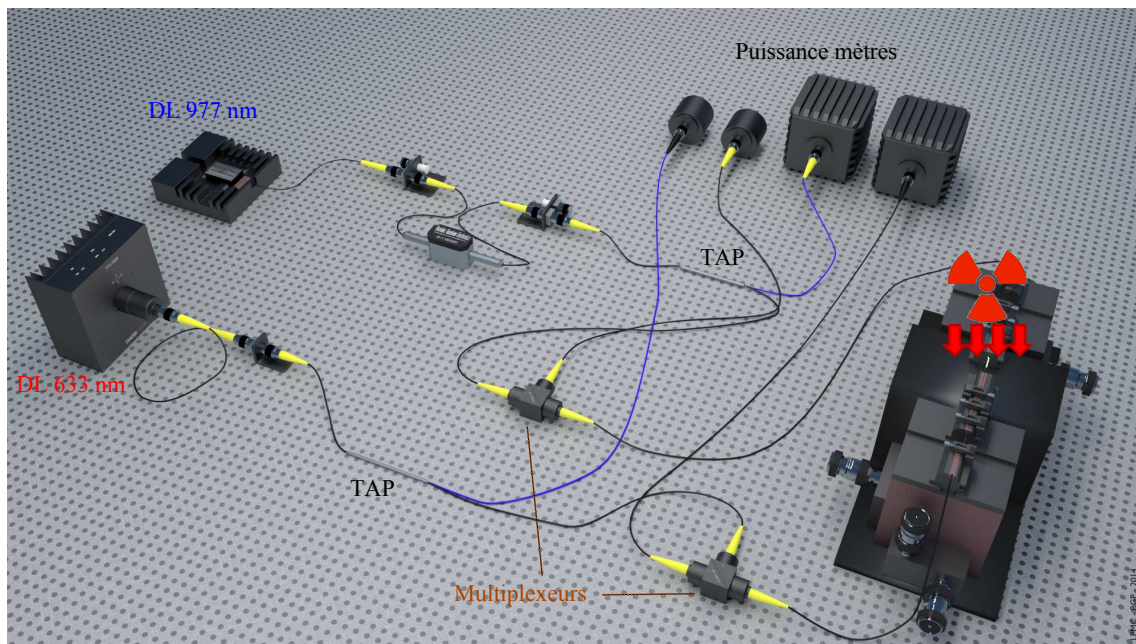
Le premier banc expérimental construit dans le cadre de ce travail de thèse est un banc de type pompe—sonde (Figures 2.21–2.22), dans lequel deux radiations lasers sont couplés dans l'échantillon de fibre optique étudié. Un laser de pompe servant à réaliser l'inversion de population et l'autre, utilisé comme sonde pour évaluer la dégradation. Les premiers éléments du montage étaient composés d'une diode laser à la longueur d'onde de 977 nm (longueur d'onde fréquemment utilisée pour le pompage par le cœur dans les FDY) et d'un laser He—Ne (633 nm) collimaté sur une fibre par l'intermédiaire d'une lentille intégrée à un connecteur. Ce système ne s'est pas avéré concluant à cause de l'instabilité du laser He—Ne et de sa connectique. Ce dernier a ensuite été remplacé par une diode laser émettant à 633 nm. Le montage initial prévoyait des couplages fibre à fibre en espace libre (deux fibres rapprochées jusqu'à leur contact) sous la supervision d'une caméra. Cette idée a été abandonnée au profit de la soudure systématique des fibres entre elles.

Des tests ont été effectués avec les "cubes de multiplexage" (multiplexeurs / démultiplexeurs en longueur d'onde), qui permettent de multiplexer ou démultiplexer les deux lasers dans une fibre. En effet les lasers utilisés ayant des puissances très différentes il est important de pouvoir séparer le plus possible les deux faisceaux, en évitant toute fuite au niveau des multiplexeurs. Lors du montage du banc expérimental, les "cubes de multiplexage" ont été caractérisés avec les deux lasers pour toutes les configurations d'injection et de mesure, le résultat est présenté sur la Figure 2.23.

La configuration la plus favorable s'est avérée être celle consistant à envoyer les deux faisceaux séparément chacun dans un multiplexeur, de telle sorte que l'échantillon de fibre optique soit traversé par deux faisceaux se propageant en sens inverse l'un de l'autre (montage contra—propagatif). L'échantillon de fibre a une longueur fixée à 2 cm. Pour assurer une bonne reproductibilité de la longueur irradiée, un écran de plomb dans lequel est percée une fenêtre d'irradiation fixe de 2 cm est placé dans le faisceau de rayons X au dessus de la fibre. Avec une telle longueur, même pour des fibres très fortement dopées, l'inversion de population reste constante tout au long de l'échantillon. Cette longueur



FIGURE 2.21 – Photographie du banc de Photo–Radio–Noircissement

FIGURE 2.22 – Vue d'artiste (*B. Gay-Para*) du banc de PRN

répond également à une exigence du dispositif d'irradiation d'autre part, le faisceau de rayons X ayant une largeur qui n'excède pas 4 cm. Enfin comme le montre la Figure 2.24, sous la fibre sous test nous pouvons disposer une chambre d'ionisation (PTW 23342) reliée à un électromètre (*UNIDOS E*), ce qui nous permet de contrôler la dose durant les expérimentations sous radiation. La fibre sous test peut par conséquent être placée dans un faisceau de rayons X et être pompée simultanément.

Un des éléments importants du banc est le "tap" (mitigeur) qui permet de séparer le faisceau sur deux fibres différentes, avec un rapport de puissance fixe entre ces deux fibres. Il permet de prélever 1% de la puissance du laser auquel il est connecté et de l'envoyer vers

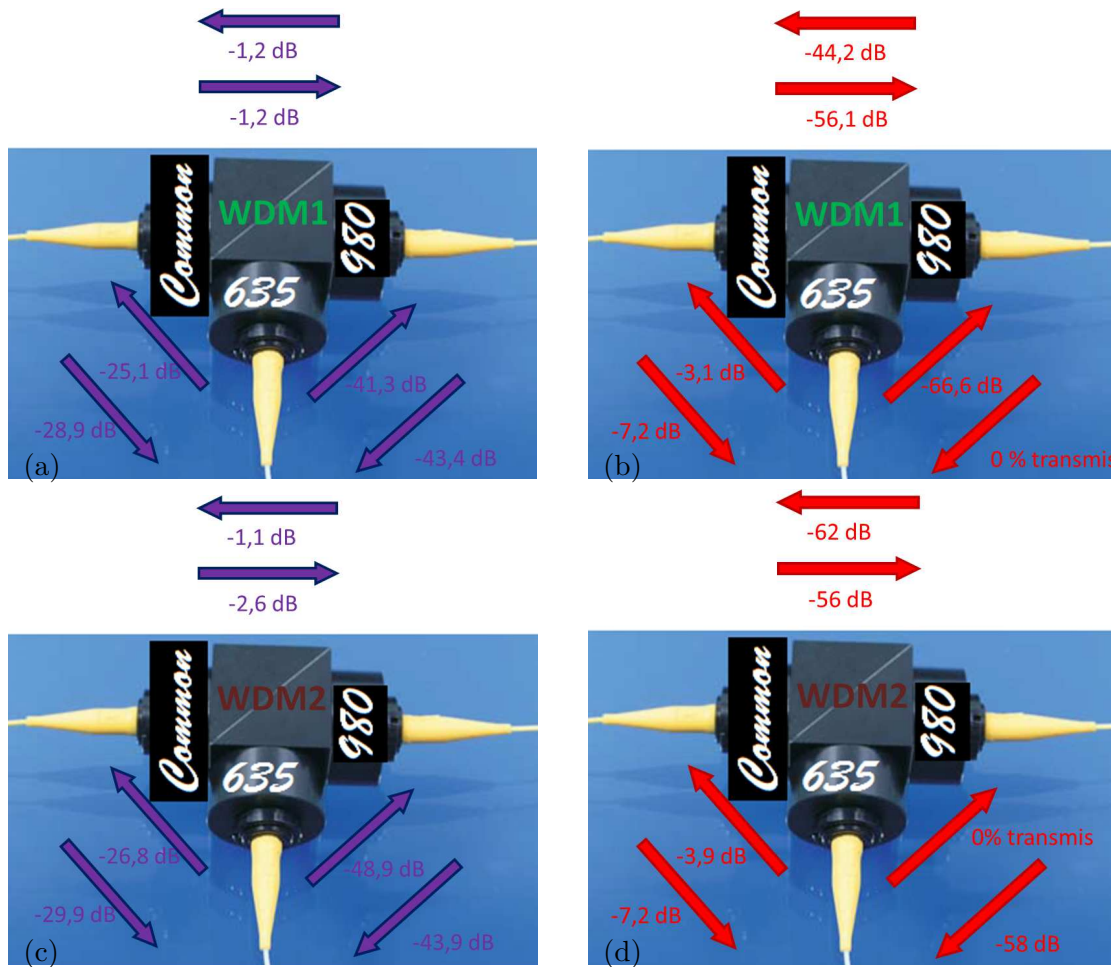


FIGURE 2.23 – Caractérisation des pertes en transmission des multiplexeurs avec la pompe (a-c) et la sonde (b-d) pour toutes les injections possibles

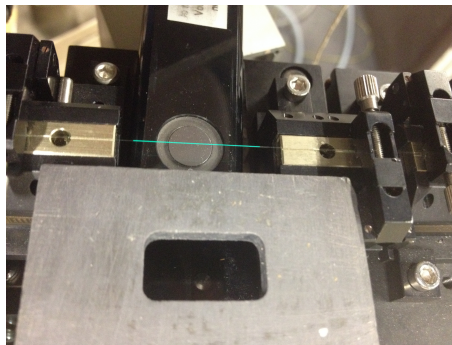


FIGURE 2.24 – Photographie d'une FDY pompée disposée au dessus de la chambre d'ionisation, en avant sur l'image est visible la fenêtre de tir plombée

un puissance—mètre pour suivre l'évolution de la puissance couplé dans la fibre. L'intérêt est double puisqu'il permet d'estimer la puissance initiale injectée dans l'échantillon de fibre tout en s'assurant par la suite de la stabilité. Ainsi les 99% de la puissance restant sont injectés dans l'échantillon afin de réaliser l'inversion de population dans le cas de la pompe ou de sonder la dégradation pour le laser de sonde à 633 nm.

2.4.2 Banc "amplificateur"

Le deuxième banc de mesure en cours de développement durant cette thèse est un banc de type amplificateur. Pour ce banc, le laser utilisé comme sonde (633 nm) est remplacé par un laser dont la longueur d'onde classiquement choisie pour transporter le signal dans les FDY est de 1064 nm [4]. Cette dernière longueur d'onde est celle que l'on cherche à amplifier avec nos FDY en les pompant toujours avec le laser 976 nm. Globalement le plan du montage reste le même que celui du banc "pompe-sonde" (Figure 2.22), excepté les multiplexeurs et le tap pour le laser à 1064 nm lesquels font l'objet d'une adaptation à la nouvelle longueur d'onde utilisée. Le montage "pompe-signal" ainsi réalisé utilise deux lasers dont les faisceaux irradient l'échantillon de fibre sous test de manière contra-propagative. Le banc "amplificateur" reprend l'architecture du banc "pompe-sonde", sur la Figure 2.22, cela consiste à remplacer les éléments situés dans le coin inférieur gauche (les "cubes de multiplexage", le tap et la diode qui ne sont pas destinés à la pompe).

2.5 Conclusions

Pour réaliser cette thèse et afin de mener à bien les objectifs du projet PARADYSIO, j'ai eu accès à tous les moyens de fabrication et de caractérisation décrits précédemment. Cela m'a permis de maîtriser la composition des échantillons ainsi que le déroulement de l'étude de la dégradation de nos verres en silice. Ma recherche s'est concentrée dans un premier temps sur la caractérisation "post-mortem" du matériau des FDY, c'est à dire les défauts induits par l'irradiation. Dans un second temps, après avoir développé et validé le banc de caractérisation en ligne, je me suis focalisé sur l'étude des cinétiques de dégradation et plus particulièrement sur les paramètres régissant le noircissement.

Afin de confirmer au mieux l'origine de la dégradation, toutes les caractérisations présentées dans ce chapitre ont été utilisées de manière complémentaires les unes des autres. Ainsi les défauts mis en jeu dans le noircissement ont été identifiés et la corrélation de l'ensemble des résultats acquis a permis d'élaborer un modèle physique permettant de simuler de façon simultanée le comportement d'une FDY sous pompe et sous irradiation.

CHAPITRE 3

ETUDE SYSTÉMATIQUE DES DÉFAUTS

| | | |
|---------|---|------------|
| 3.1 | Equivalence des irradiations | 78 |
| 3.1.1 | Comparaison en TL | 78 |
| 3.1.2 | Comparaison en spectrophotométrie d'absorption | 80 |
| 3.1.3 | Comparaison en RPE | 81 |
| 3.2 | Caractérisation des défauts induits | 82 |
| 3.2.1 | La thermoluminescence | 82 |
| 3.2.1.1 | La TL "classique" | 83 |
| 3.2.1.2 | Analyse spectrale de la TL | 86 |
| 3.2.1.3 | Estimation de l'énergie d'activation des défauts | 104 |
| 3.2.2 | La spectrophotométrie | 108 |
| 3.2.2.1 | Spectres d'absorption avant irradiation | 109 |
| 3.2.2.2 | Mesures de RIA | 112 |
| 3.2.2.3 | Application du protocole de guérison thermique | 118 |
| 3.2.2.4 | Conclusion sur les analyses "matériau" | 125 |
| 3.2.3 | Etude des défauts par RPE | 126 |
| 3.2.3.1 | Détails expérimentaux | 126 |
| 3.2.3.2 | Étude des défauts | 126 |
| 3.2.3.3 | Étude des cinétiques | 132 |
| 3.2.3.4 | La RPE des ions Yb^{3+} | 133 |
| 3.2.3.5 | Corrélation entre la RPE et les autres caractérisations | 135 |
| 3.3 | Conclusions | 136 |

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux défauts présents dans nos échantillons. Ces défauts sont natifs ou induits par irradiation. Pour le bien de cette étude la plupart des moyens de caractérisation décrit dans le chapitre précédent vont être utilisés. Dans un premier temps nous avons vérifié l'équivalence entre les divers types d'irradiation à notre disposition, puis nous avons étudié en détail les défauts radio-induits.

3.1 Equivalence des irradiations

Avant toute mesure, il est nécessaire de vérifier que peu importe le type de radiations utilisées, les résultats obtenus seront similaires, sans pour cela entrer, dans un premier temps au moins, dans le détail des défauts en présence.

3.1.1 Comparaison en TL

Nous débutons cette partie par la comparaison des réponses TL obtenues après irradiations X, gamma, et protons. Les échantillons ciblés pour cette confrontation sont ceux de type alumino-silicates dopés ytterbium (AS :Yb), puisqu'ils sont au cœur des applications visées dans ce projet. Les mesures ont été réalisées sur des tranches de préformes, d'un millimètre d'épaisseur environ, tirées des échantillons K12, K10 et K15 présentant dans cet ordre une teneur croissante en aluminium (0,15, 0,64 et 3,31% massiques, pour une concentration d'ytterbium entre 3 et 3,5% massiques (cf. détails dans le tableau de la Figure 2.5).

La Figure 3.1a ci-dessous présente les thermogrammes (intensité intégrées en longueur d'onde sur la gamme de sensibilité du tube photo-multiplicateur donnée sur la Figure 2.18b) de ces 3 préformes après irradiations avec des doses comparables : 45 krad (SiO_2) pour les rayons X et les protons, et 50 krad (SiO_2) pour les γ . Pour permettre une comparaison pertinente, les intensités de TL ont été normalisées par rapport au volume du cœur de chaque tranche préforme. Les mesures ont été conduites de la température ambiante à 450°C, avec une vitesse de chauffe de 1°C/s.

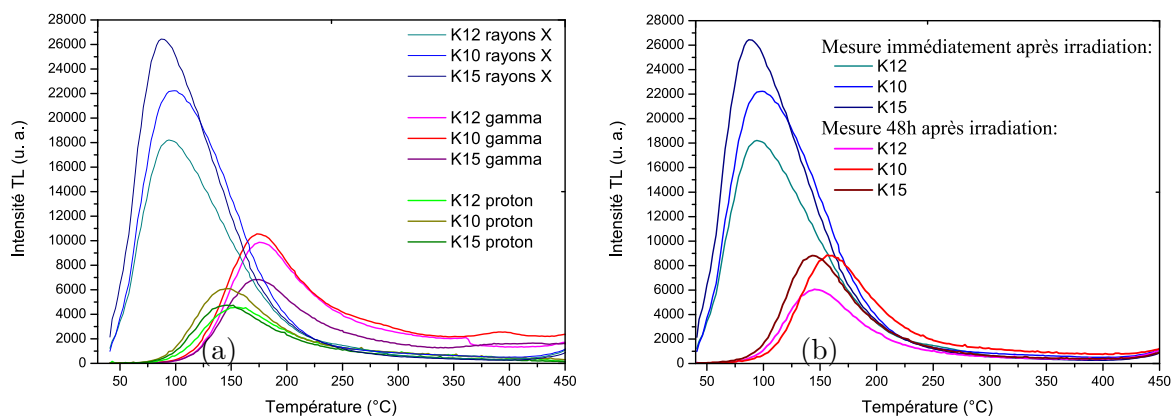


FIGURE 3.1 – Comparaison des thermogrammes de trois préformes en fonction de la nature de l'irradiation (a) et en fonction du temps d'obscurité (b)

On distingue 3 groupes de courbes, formés en fonction de la nature du rayonnement, présentant des maxima à des températures voisines de 80–90°C (rayons X), 140°C (protons) et aux alentours de 175°C (γ). Puisque la position des « pics » TL reflète l'énergie

d'activation thermique des états formés par les charges piégées, l'apparition de ces groupes pourrait a priori indiquer que les niveaux peuplés, *i.e.* les défauts radio-induits, sont spécifiques du type d'irradiation. En fait, il n'en est rien car il faut noter que, du fait de l'externalisation des expositions aux protons et γ , les délais séparant l'irradiation de la mesure TL sont très différents pour les 3 rayonnements utilisés.

- Les irradiations X ont été réalisées au LPMC, à proximité immédiate du lecteur TL. De ce fait, les lectures TL sont effectuées immédiatement après l'exposition, typiquement dans les 1 à 2 minutes suivant l'arrêt des rayons X. On remarque que les thermogrammes acquis dans ces conditions présentent une intensité non nulle en dessous de 50°C. Cela révèle que le « vidage » des états piégés les moins profondément stabilisés en énergie s'opère déjà à température ambiante. Cet effet, dit de "fading thermique", indique que le délai d'attente entre irradiation et mesure, dans les conditions ambiantes, est un paramètre déterminant dans l'interprétation des résultats pour nos échantillons.
- Les irradiations aux protons ont été réalisées au cyclotron bio-médical de Nice, mais les mesures n'ont pu être initiées que 24 h après l'irradiation.
- Les irradiations γ ont été effectuées dans le bunker ^{60}Co de la société TRAD (Toulouse) et plusieurs semaines ont séparé l'irradiation des mesures TL.

Pour apprécier l'impact du "fading thermique" sur les réponses TL, les 3 mêmes échantillons ont été irradiés aux rayons X à la même dose, puis leur thermoluminescence a été mesurée en observant 2 délais différents :

- 1 à 2 minutes, conformément au protocole standard pour les rayons X
- 24 h, c'est à dire en respectant une attente identique à celle concernant les irradiations protons de la Figure 3.1a

Les thermogrammes obtenus sont comparés sur la Figure 3.1b. Les courbes TL présentent toujours des maxima aux alentours de 80–90°C dans le cas d'une lecture immédiate, mais ces derniers sont décalés aux environs de 150°C pour une attente de 24 h. Cette nouvelle position correspond aux maxima des pics TL issus des irradiations protons respectant un même délai. Nous pouvons donc conclure que les différences entre les positions des 3 groupes de pics TL de la Figure 3.1b résultent essentiellement de la dispersion des temps d'attente avant mesure. Elle ne doit pas être interprétée comme une différence dans les énergies d'activation des défauts radio-induits. La similarité des courbes TL obtenues 24 h après les irradiations aux protons (Figure 3.1a) et rayons X (Figure 3.1b) indique bien, en effet, que les défauts induits par ces 2 irradiations sont similaires. Le fading thermique, dont l'effet est mis en évidence sur la Figure 3.1b, vide les pièges dont l'énergie d'activation est faible. Il ne conserve que l'occupation des niveaux trop profonds pour être relaxés à la température ambiante à l'échelle du temps d'attente imposé entre l'irradiation et la mesure. C'est cet état d'occupation, privé de ses composantes à faible énergie, qui est sondé lors d'une lecture TL différée. Les courbes TL ne sont alors plus produites que par le dépiégeage des porteurs occupant les états de plus haute énergie d'activation, ce qui décale les maxima d'intensité vers les hautes températures. Ce décalage décroît rapidement quand le différé de mesure augmente. Par exemple l'écart entre les pics TL associés aux protons (attente de 24 h) et aux rayons γ (plusieurs semaines) est bien plus faible que celui qui apparaît entre les thermogrammes issus d'une lecture immédiate et d'une attente de 24 h (Figure 3.1b). Un tel "ralentissement" est logique puisque le fading thermique concerne progressivement des états dont l'énergie d'activation est de plus en plus élevée et, par conséquent, dont les constantes de temps de dépiégeage à la température ambiante sont de plus en plus longues. Le décalage des pics TL caractérisant le fading

thermique s'accompagne inmanquablement d'une baisse de l'intensité TL. En effet la quantité de charges dépiégées lors de la lecture, et donc de recombinaisons radiatives, est moindre. Dans ces conditions, il est difficile de comparer les intensités TL de la Figure 3.1a pour apprécier les différences d'efficacité des 3 rayonnements dans la création des défauts chargés. Il est simplement possible de formuler 2 remarques qualitatives :

- Les intensités TL consécutives aux irradiations gammas demeurent plus importantes que celles produites par les protons en dépit d'un temps de fading beaucoup plus long (Figure 3.1a). Cela suggère que, à dose absorbée comparable, l'irradiation gamma a produit beaucoup plus de défauts que l'exposition aux protons. Elle semble donc plus efficace dans ce domaine.
- Les courbes TL acquises 24 h après une irradiation X (Figure 3.1b) présentent des intensités comparables à celles obtenues 24 h après l'absorption d'une même dose sous faisceau de protons (Figure 3.1a). Les efficacités de production de défauts sont donc a priori similaires pour ces 2 modalités d'irradiation.

Mais ce seul résultat n'est pas suffisant pour conclure que tous les rayonnements vont générer les mêmes défauts.

3.1.2 Comparaison en spectrophotométrie d'absorption

Pour confirmer et compléter la comparaison proposée avec la TL, nous poursuivons en confrontant les absorptions optiques induites par irradiations X et protons (mêmes doses que précédemment) sur les mêmes échantillons (K12, K10 et K15). La Figure 3.2a montre l'absorbance des échantillons irradiés en fonction de la longueur d'onde. Pour mieux apprécier les pertes associées aux centres radio-induits, la Figure 3.2b présente l'atténuation induite correspondant à la différence entre les absorbances mesurées après et avant irradiation, respectivement. Sur ces tracés, l'absorbance a été normalisée au volume de l'échantillon et plus particulièrement de leur cœur. Les mesures étant réalisées en transmission, les valeurs portées en ordonnées sont ainsi proportionnelles aux coefficients d'atténuation (ou d'atténuation induite). Les spectres sont tout à fait similaires pour les 2 types d'irradiation. Cela indique que les centres optiquement actifs produits sous irradiation avec des rayons X et sous exposition aux protons sont comparables.

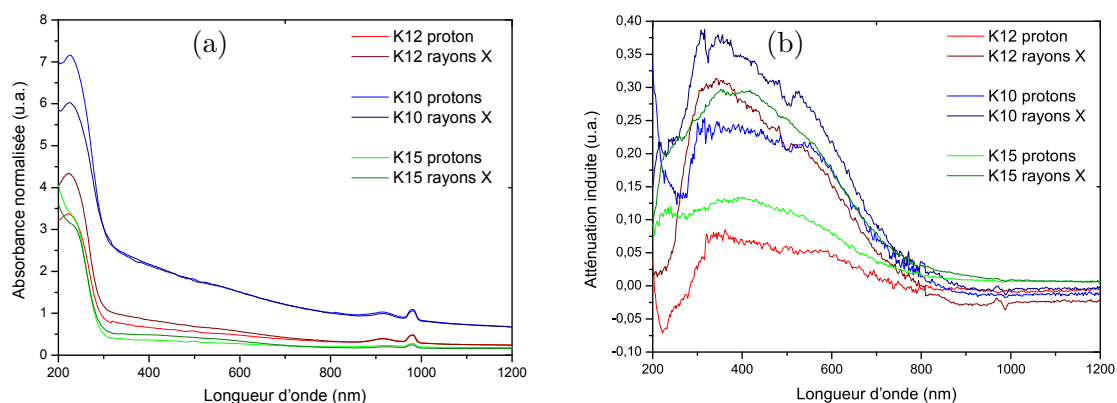


FIGURE 3.2 – Comparaison de l'absorbance en fonction de la nature de l'irradiation (a) et de l'absorption induite (b) les deux étant normalisées au volume de l'échantillon

L'absorption induite (Figure 3.2b) semble systématiquement inférieure lorsqu'elle est

produite par les protons, mais cela ne traduit pas une moindre efficacité de génération pour des doses ici comparables. En effet, les mesures de spectrophotométrie ont été réalisées après irradiation avec les mêmes différés que l'étude TL (1 à 2 minutes pour les rayons X, 24 h pour les protons). Puisque cette dernière a révélé un fort fading thermique, il faut envisager qu'une partie non négligeable de l'absorption induite par l'irradiation protonique a été guérie à la température ambiante avant la mesure d'absorption optique.

3.1.3 Comparaison en RPE

Pour les mesures de RPE, menées à Palaiseau, seules les effets d'irradiations aux rayons X (LPMC) et γ (CEA) ont pu être comparés. Pour répondre aux contraintes de la cellule de mesure RPE, les échantillons ont ici été découpés sous forme de "frites" prélevées dans le cœur des préformes K12, K10, K15 (il ne s'agit donc plus de disques comme précédemment). Les conditions d'irradiations imposées par l'organisation de la mission de mesures sont :

- Rayons X : dose de 41 krad (SiO_2), différé de 3 jours
- Rayons γ : dose de 900 krad (SiO_2), mesures différées de quelques heures

Les spectres RPE obtenus sont reportés sur la Figure 3.3. Après irradiation X, ces spectres présentent une faible intensité par rapport à ceux mesurés consécutivement à l'exposition γ . Il y a 2 raisons principales à cela. Tout d'abord, la dose absorbée est bien plus petite pour les rayons X que pour les rayons γ . Ensuite, les rayons X sont bien moins pénétrants que les photons issus de la désintégration du ^{60}Co (10 keV typiquement contre 1,17 et 1,33 MeV) de sorte que le volume effectivement irradié a été plus petit aux rayons X. Cela est préjudiciable à l'intensité du signal RPE puisque cette technique intègre le signal provenant d'un volume (sensibilité volumique, comme la TL). Malgré cette différence d'intensité, les structures induites par rayons X et γ sont néanmoins les mêmes (structure centrale autour de $g = 2$ et structures satellites), ce qui révèle la formation des mêmes centres paramagnétiques. Ces mesures tendent donc à confirmer la similarité des effets produits par les rayons X et les rayons γ quant aux défauts radio-induits.

La partie précédente établit l'équivalence, au moins qualitative, entre les effets produits par les différents types de radiations utilisées (rayons X, γ et protons). Ces effets font référence aux défauts peuplés par les charges libérées lors de l'irradiation et aux centres colorés responsables de l'absorption induite. Cela était attendu dans la mesure où les effets de dégradation des fibres, indépendamment de leur composition, résultent fondamentalement de réactions d'ionisations. Ces réactions, qu'elles résultent d'une dose ionisante apportée par des protons, des rayons X ou des γ , n'ont pas de raison d'être sensiblement différentes a priori. Ce point méritait toutefois d'être confirmé, d'autant plus que dans un environnement spatial tous ces types de radiations sont présents et prédominant en fonction de l'altitude par rapport à la Terre pour des énergies réparties sur une très grande gamme de valeurs (de quelques keV à plusieurs dizaines de MeV). Pour la suite de cette étude, seuls les rayons X disponibles en routine sont utilisés pour produire le radio-noircissement.

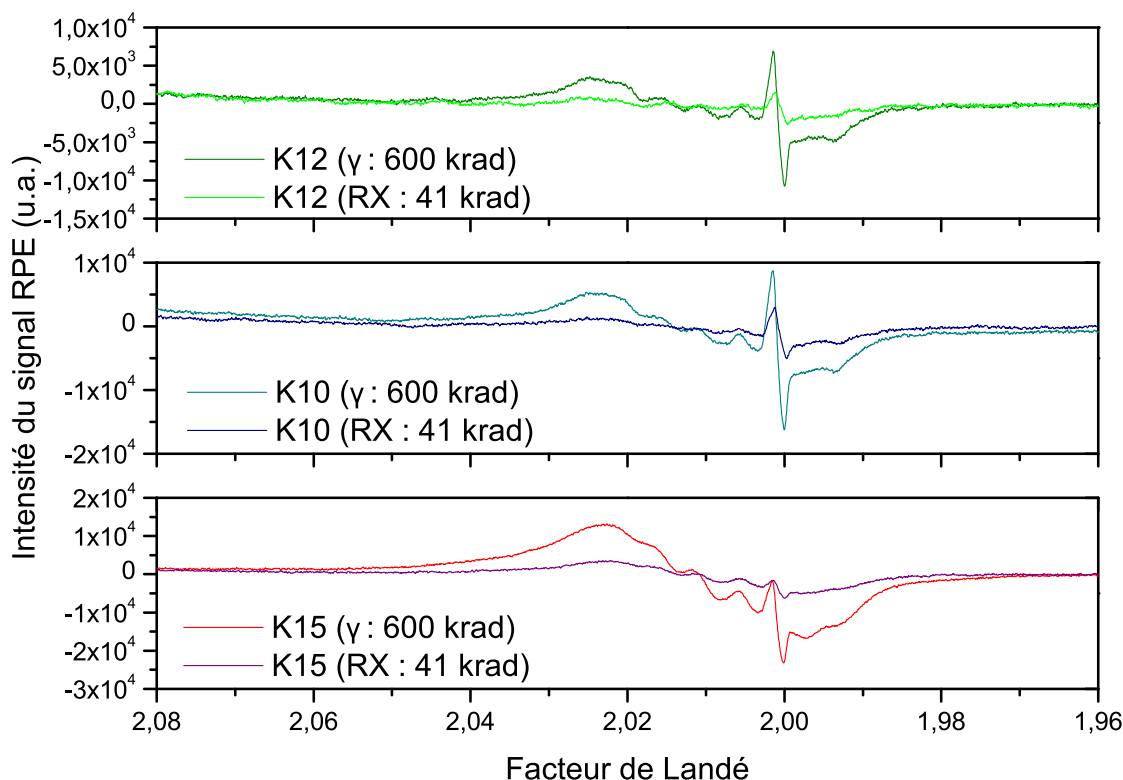


FIGURE 3.3 – Comparaison de spectres RPE en fonction de la nature de l'irradiation des 3 échantillons K10, K12 et K15 après irradiation X et γ

3.2 Caractérisation des défauts induits

3.2.1 La thermoluminescence

Le premier moyen de caractérisation auquel nous nous sommes intéressé est la TL, ce procédé bien que peu utilisé par les personnes travaillant sur les fibres optiques en environnement radiatif permet d'obtenir de nombreuses informations importantes concernant les défauts dans nos verres. En effet la TL nous permet d'extraire diverses grandeurs physiques d'intérêt tel la longueur d'onde d'émission et l'énergie d'activation des CC.

Dans un premier temps la TL a été utilisée de manière "classique", c'est à dire avec l'échantillon disposé entre un four et un photo-multiplicateur. C'est de cette façon que sont réalisées des études dosimétriques en routine dans certains environnements utilisant des rayonnements ionisants comme le milieu médical par exemple. Nous utilisons un appareil commercial le TLD 3500 de la société Harshaw dont la fonction principale est de réaliser des études dosimétriques, mais son usage a été adapté à nos besoins. Une variante de la TL classique que nous avons appliqué à la caractérisation de nos défauts est la TL résolue en longueur d'onde. Pour cela il suffit de remplacer le photomultiplicateur par un spectromètre. Le photomultiplicateur n'est sensible qu'aux émissions dans le domaine visible, le signal qu'il renvoie est une moyenne de toutes les émissions, alors que le spectromètre permet de pondérer l'émission pour chaque longueur d'onde depuis l'UV jusqu'au proche IR. Cependant le spectromètre ne peut être adapté à l'appareil commercial, ce qui implique d'utiliser un deuxième four, donc deux lecteurs de TL différents. Ainsi en complément de l'appareil commercial, nous avons un appareil développé en interne au laboratoire.

Comme cela a été montré précédemment toutes les irradiations génèrent les mêmes défauts, nous avons donc réalisé l'ensemble de cette étude sur les échantillons du projet PARADYSIO en les irradiant avec les rayons X dont nous disposons au laboratoire.

3.2.1.1 La TL "classique"

La Figure 3.4 présente un ensemble de thermogrammes (représentation de l'intensité de la TL en fonction de la température) mesurés à une vitesse de chauffe de 2°C.s^{-1} immédiatement après l'irradiation d'échantillons de préformes de diverses compositions. Les compositions étudiées sont :

- silice non dopée (échantillon L02)
- silice dopée ytterbium (échantillon K36)
- silice dopée aluminium (échantillon K04)
- alumino–silicate dopée ytterbium (échantillon K10)
- alumino–silicate dopée ytterbium et cérium (échantillon M11)
- alumino–phospho–silicate dopée ytterbium (échantillon M07).

Comme à l'habitude pour les mesures TL sur préformes, les échantillons ont consisté en des tranches d'une épaisseur de l'ordre de 1 mm. Les irradiations ont été réalisées à l'aide de rayons X, à une dose de 247 krad (sauf pour les thermogrammes de M07 qui ont été réalisés suite à des doses de 41 et 301 krad). Pour les échantillons K04, K10, K36, L02 et M11, les mesures ont été effectuées à l'aide des 2 lecteurs TL dont nous disposons : le lecteur commercial Harshaw TLD3500 (Figures 3.4a, 3.4c et 3.4e), et un lecteur conçu et fabriqué au LPMC (Figures 3.4b) et (3.4d). La comparaison des résultats fournis par ces appareils indique que ceux-ci sont tout à fait similaires. Pour le lecteur commercial, la rampe de chauffe caractérisant la lecture TL à proprement parler démarre à partir d'un palier de préchauffe à 40°C . Cela explique que les thermogrammes obtenus pour ce lecteur ne démarrent qu'à 40°C et que la montée initiale à cette température est plus raide. Ce n'est pas le cas avec le lecteur fabriqué au laboratoire pour lequel la rampe de chauffe s'applique à partir de la température ambiante. Au regard de la réponse spectrale du tube photo–multiplicateur (Figure 2.18b) qui collecte les photons dans les 2 lecteurs TL (sensibilité entre 300 et 600 nm), il faut garder à l'esprit que les courbes TL de la Figure 3.4 reflètent principalement l'émission thermostimulée dans le domaine visible. Les intensités mesurées sont intégrées spectralement sur cette gamme de sensibilité. Les courbes TL des échantillons L02, K36, K10 et K04 présentent toutes un maximum sous 100°C (80°C environ). Nous parlerons de "pic" TL comme c'est l'usage, malgré la largeur conséquente de l'émission qui reflète la large distribution des niveaux de pièges dans la bande interdite (elle-même inhérente à la structure désordonnée des verres que nous caractérisons).

✧ Rôle de l'aluminium (comparaison L02–K04)

D'un côté, la similarité du pic à 80°C contraste avec la variété des compositions. Ajoutée au fait que ce pic est déjà présent pour la préforme non dopée L02, elle indique que les niveaux de pièges associés résultent d'un même défaut lié à la matrice de silice (défaut "intrinsèque"). D'un autre côté, la composition détermine l'intensité de l'émission de la TL dans le visible. A dose égale, c'est l'échantillon de silice non dopée (L02) qui présente l'émission la moins intense. La réponse de loin la plus élevée provient de la préforme alumino–silicate (K04). Si le défaut libérant les charges est intrinsèque, on peut supposer que les centres sur lesquels les charges libérées

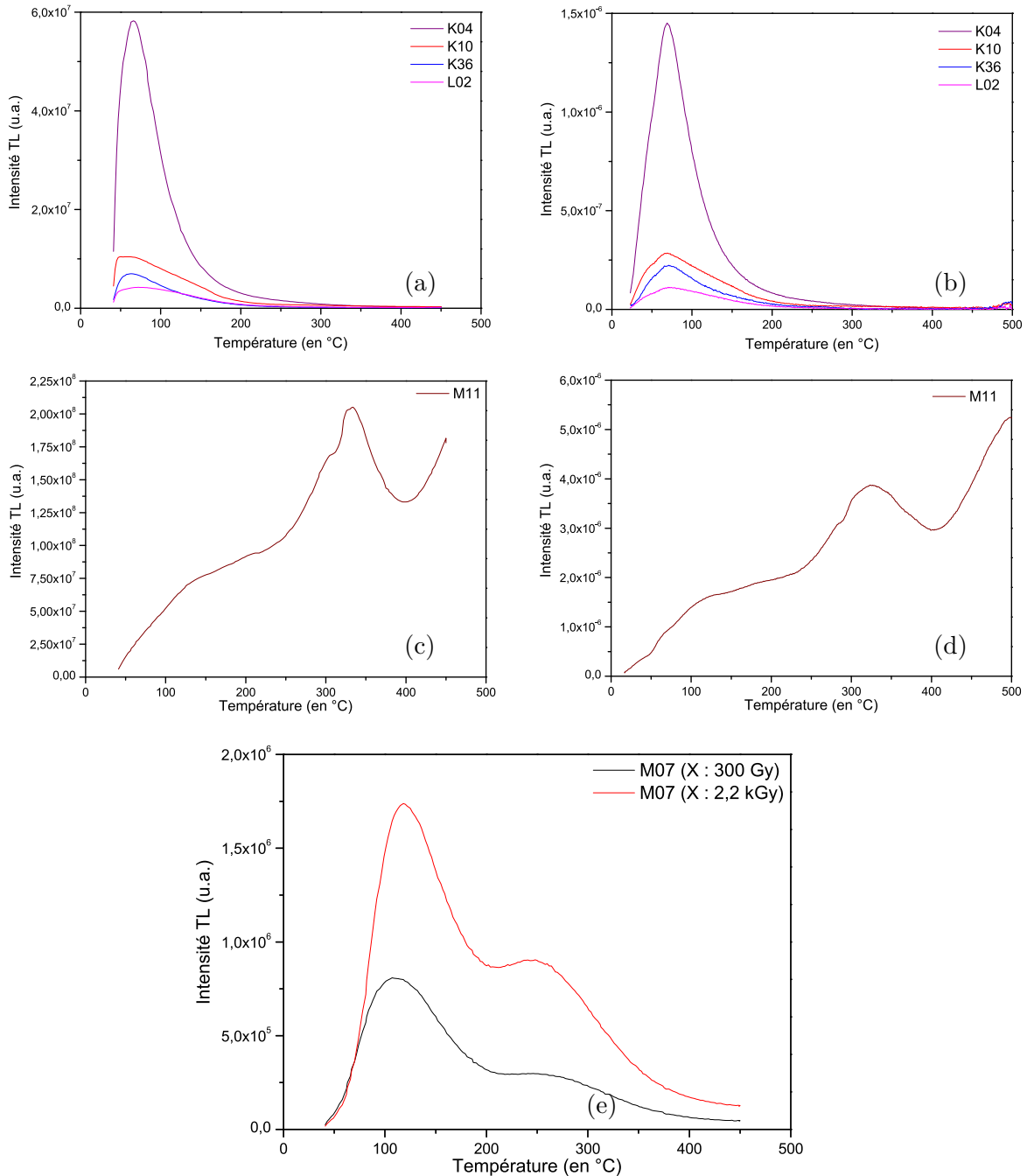


FIGURE 3.4 – Comparaison de thermogrammes pour deux appareils : (a),(c) et (e) mesurés avec l'appareil commercial, (b) et (d) mesurés avec l'appareil du laboratoire. Les échantillons étudiés sont de type Si, Si-Al, Si-Yb et Si-Al-Yb (a,b), de type Si-Al-Yb-Ce (c,d) et de type Si-Al-Yb-P (e)

se recombinent (centres de recombinaison) en produisant une émission visible sont à l'inverse liés aux dopants, et principalement à l'aluminium. Ce point de vue est cohérent : l'ajout d'aluminium dans la silice (passage de L02 à K04) augmenterait la densité de centres de recombinaisons émettant dans le visible. Cela suffit à expliquer la supériorité de la TL émise depuis la préforme K04.

✧ Rôle de l'ytterbium (comparaison L02–K36)

A l'inverse de l'aluminium, l'adjonction d'ytterbium à la silice (passage de L02 à K36) ne modifie pas très significativement l'intensité de la TL. Il semble donc que l'ytterbium n'introduise pas de centres de recombinaisons émettant dans le domaine visible. L'analyse spectrale de la TL, discutée ci-dessous, confirme cette conclusion : nous verrons que les ions ytterbium agissent comme centres de recombinaison dont la luminescence se situe dans le proche IR.

✧ Cas du co-dopage aluminium–ytterbium (comparaisons K10–K04 et K10–K36)

Il est intéressant de constater que le pic TL de la préforme K10, dans laquelle la silice est dopée avec de l'aluminium et de l'ytterbium, présente une intensité bien plus proche de celle de la préforme K36 (silice dopée ytterbium), elle-même voisine de la réponse de L02 (silice non dopée), que de celle de K04 (alumino–silicate). En quelque sorte, l'ytterbium inhibe l'effet produit par l'aluminium. En sa présence, c'est lui qui paraît agir comme centre de recombinaison prédominant, et non les centres liés à l'aluminium. Cet effet d'inhibition, suggéré par les seuls thermogrammes, doit être confirmé par l'analyse spectrale de la TL car la préforme K10 contient environ 3 fois moins d'aluminium que K04 (0,64 % contre 1,97 % massiques respectivement, *cf.* Figure 2.5).

✧ Influence du cérium (comparaison M11–K10)

La comparaison des Figures 3.4a et 3.4c montre que le co-dopage cérium d'une fibre alumino–silicate dopée ytterbium (passage de K10 à M11) modifie complètement le thermogramme. L'émission TL s'étale sur toute la gamme de température explorée (de l'ambiante à 450°C) avec un pic principal composite vers 300 et 350°C. Manifestement, le cérium introduit dans le verre des niveaux de pièges susceptibles de capturer les porteurs excités par l'irradiation ionisante. Il entre en compétition avec les défauts intrinsèques de la matrice de silice probablement impliqués dans le pic TL sous 100°C (Figure 3.4a), tout en s'imposant : c'est lui qui piège la majorité des porteurs. Là encore, l'analyse spectrale de cette TL apportera des précisions sur les mécanismes liés au cérium.

✧ Rôle du phosphore (comparaison M07–K10)

Le co-dopage phosphore d'une fibre alumino–silicate dopée ytterbium (passage de K10, Figure 3.4a, à M07, Figure 3.4e) se traduit sur le thermogramme par 2 modifications. La plus évidente est l'apparition d'un nouveau pic TL autour de 250°C. L'autre est le décalage du pic basse température dont le centre passe de 80°C environ pour K10 à 110–120°C pour M07. Nous avons observé sur de nombreux échantillons que l'intensité du second pic (250°C) était clairement liée à la teneur en phosphore. Cela est par exemple illustré par la Figure 3.5 présentant la courbe TL d'un échantillon phospho–silicate (PS) sans autre dopant qu'une très forte teneur en P (échantillon non fabriqué dans le cadre de ce projet). On y retrouve les pics TL à 100 et 250°C, le second pic à 250°C étant ici exacerbé au point d'être plus intense que le premier. Cela confirme que les défauts responsables du pic à 250°C sont directement associés à la présence de phosphore. Il faut désormais rappeler que lors de l'étude du PN, nous avons reconnu sur le spectre d'atténuation photo-induit d'une fibre APS :Yb (Figure 1.56b) les bandes d'absorption à 2,25 et 2,4 eV caractéristiques des centres POHC (qui correspondent à des trous piégés sur un complexe P_2O_5). Ces bandes étaient les seules attribuables à des états de charges piégées, les autres étant assignées aux ions Yb^{2+} . Or, sur le thermo-

gramme du même échantillon mesuré après son PN (Figure 1.56a) nous avons noté que le pic prédominant était précisément le pic à 250°C. Puisque ce pic est ici lié indubitablement au phosphore, et puisqu'un thermogramme ne met rien d'autre en évidence que les émissions accompagnant le blanchiment thermique, nous pouvons légitimement conclure que le pic à 250°C de la figure 3.4e est produit par la recombinaison radiative (dans le visible) de trous relâchés depuis les POHC produits lors de l'irradiation.

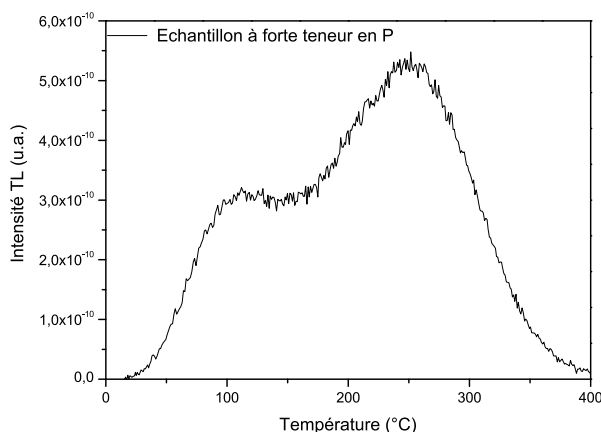


FIGURE 3.5 – Thermogramme d'un échantillon phospho-silicate (PS) sans autre dopant qu'une forte teneur en phosphore

3.2.1.2 Analyse spectrale de la TL

Au lieu d'être mesurée à l'aide d'un tube photo-multiplicateur, la luminescence thermo stimulée peut être captée par un réseau de fibres en silice pour être transmise vers un analyseur de spectre (analyseur optique multi-canaux). Les mesures effectuées sont complémentaires des données précédentes qui sont intégrées en longueur d'onde dans la gamme 300–600 nm. En plus de la résolution spectrale qu'autorise ce dispositif dans le visible, le capteur à matrice CCD utilisé par l'analyseur offre une sensibilité de 200 à 1100 nm permettant d'étendre la mesure TL dans le proche IR. Notons tout de même que les acquisitions dans les domaines visible et proche IR requièrent l'utilisation de 2 réseaux différents. Elles ne sont donc réalisables que séparément. Le noircissement, lié à l'irradiation réalisée avant l'analyse spectrale, est visible à l'œil nu comme le présente la Figure 3.6 pour trois échantillons de compositions différentes. La préforme L02 n'étant composée que de silice alors que les deux autres contiennent de l'aluminium, K05 en contenant beaucoup moins que K04.

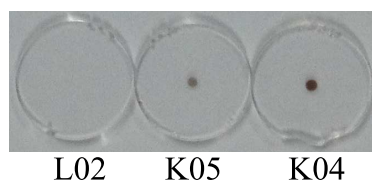


FIGURE 3.6 – Photographie d'échantillons après une irradiation simultanée avec des rayons X pour une dose de 21,4 kGy

✧ Silice non dopée L02

Le spectre de la TL issue de la préforme L02 est reportée sur la Figure 3.7. En raison de la faible émission TL propre à cet échantillon, les données correspondent aux intensités d'émission acquises en cours de lecture TL (pendant la rampe de chauffe à 2° C.s^{-1}) avec un temps d'intégration de 100 s, c'est à dire pour une évolution de température de 200°C . Malheureusement, la résolution spectrale est donc ici gagnée au détriment de la résolution en température. Pour augmenter le rapport signal à bruit, une forte dose d'irradiation a été utilisée (2,14 Mrad). Malgré cela, les mesures restent bruitées. Aucune émission n'est par ailleurs détectée dans le proche IR. La tentative de déconvolution spectrale proposée, sur la base de bandes gaussiennes, montre que l'émission principale consiste en une bande centrée à 2,7 eV dont la largeur à mi-hauteur ("Full Width at Half Maximum" : FWHM) est de 0,43 eV. Une bande satellite semble exister à plus basse énergie (2,2 eV, FWHM = 0,49 eV) ainsi qu'une encore moins intense à 1,9 eV. Parmi les défauts connus dans la silice non dopée, la bande à 2,7 eV ne peut être associée qu'à l'émission des centres déficitaires en oxygène Si-ODC de type II [52]. Sa largeur à mi-hauteur, de 0,43 eV ici, est d'ailleurs en accord avec la valeur rapportée par Skuja [52]. Cette émission y est attribuée à la désexcitation radiative entre les états triplet T_1 et singulet S_0 du centre ODC(II). Le fait que nous l'observons en TL indique que des centres ODC(II) sont recombinaisonnés, c'est à dire re-formés, lors du chauffage de l'échantillon et donc de son blanchiment thermique.

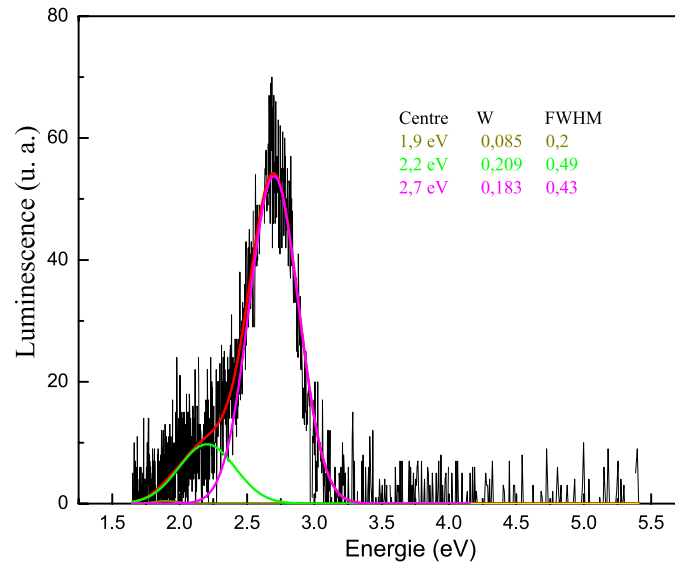


FIGURE 3.7 – Spectre de l'émission TL d'un échantillon de silice non dopée L02. Les mesures ont été effectuées à l'issue d'une irradiation X avec une dose de 2,14 Mrad. Les écarts-types et largeurs à mi-hauteur (FWHMs) sont donnés en eV

Skuja [52] a bien décrit les conversions possibles entre défauts de la silice. Il indique notamment que le piégeage d'un trou sur une lacune d'oxygène de type ODC(II) conduit à la formation d'un autre défaut très classique de la silice, le plus documenté : le centre Si-E'. A l'inverse, le piégeage d'un électron sur un centre Si-E' permet de former une lacune ODC(II). Par ailleurs, la formation d'états de trous piégés sous

forme de Si–E' dans les verres de silice irradiés est un fait attesté, entre autre, par les mesures d'absorption radio-induite et de RPE présentées plus loin. A partir des tels constats, il est possible de proposer une explication pertinente de l'émission de la Figure 3.7 en l'articulant selon 2 phases :

- sous irradiation ionisante, des paires électrons–trous sont formées. Les trous peuvent se piéger – en particulier – sur des lacunes d'oxygènes (ODC(II)) naturellement présentes dans le verre pour former des centres E'. Les électrons sont eux aussi capturés, mais dans des états que nous ne pouvons préciser pour le moment
- lors du chauffage accompagnant la lecture TL, les électrons sont dépiégés et une partie d'entre eux au moins se recombine avec les centres à trous E'. Les lacunes ODC(II) sont alors reformées dans un état excité avant de regagner leur état fondamental par émission des photons à 2,7 eV détectés lors de la mesure.

Nous décrivons là un mécanisme dominant qui coexiste nécessairement avec d'autres processus à l'origine, par exemple, de l'émission satellite centrée à 2,2 eV. Ce point de vue implique que les pièges associés au pic TL à 80°C de L02 sont des pièges à électrons (c'est le dépiégeage d'électrons qui donne lieu aux recombinaisons radiatives).

✧ Effet de l'aluminium (passage de L02 à K04)

La Figure 3.8 montre le spectre de la TL de l'échantillon alumino–silicate K04. La dose d'irradiation délivrée préalablement à la mesure est identique à celle utilisée pour L02 (2,14 Mrad). A cette dose, le signal émis est suffisant pour réduire le temps d'intégration à 10 s. Pour la vitesse de chauffe de 2 C.s⁻¹ utilisée, cela revient à relever un spectre tous les 20°C. Celui de la Figure 3.8 a été enregistré à 85°C, au maximum du pic TL. Là encore, aucune autre émission n'est détectée dans le proche IR.

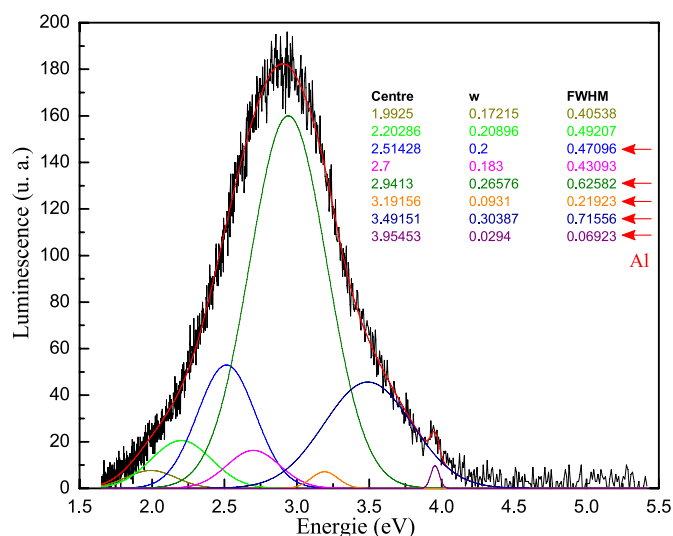


FIGURE 3.8 – Spectre de l'émission TL d'un échantillon alumino–silicate, K04 au maximum du pic TL (85°C). Les mesures ont été effectuées après irradiation X de 2,14 Mrad. Les écarts–types et largeurs à mi–hauteur (FWHM) sont donnés en eV

L'introduction de l'aluminium modifie l'émission thermostimulée, tant en intensité que spectralement. La présence d'aluminium se traduit par de nouvelles bandes d'émission dans le domaine visible, prouvant ainsi que ce dopant introduit de nouveaux centres de recombinaisons. Cela confirme bien les conclusions tirées de la comparaison des thermogrammes mesurés pour L02 et K04 avec le tube photo-multiplicateur (intensité intégrée en longueur d'onde dans le visible, Figure 3.4a). La TL de K04 présente une large bande spectrale couvrant notamment la gamme d'énergie des émissions de la silice non dopée (L02, Figure 3.7). Un épaulement, discernable aux alentours de 3,6 eV, suggère par ailleurs que cette bande résulte de la superposition de plusieurs composantes. Nous avons donc tenté une déconvolution gaussienne. Puisqu'il n'y a pas de raison de penser – a priori – que l'apport d'aluminium supprime les émissions propres à la matrice de silice, nous avons supposé que l'émission totale de K04 résultait d'une part des bandes propres à la silice, et d'autre part de bandes imputables à l'aluminium. Ainsi, la déconvolution proposée sur la Figure 3.8 a été menée en imposant la présence des 2 bandes révélées par L02 (2,2 et 2,7 eV) avec les mêmes largeurs à mi-hauteur. Le meilleur ajustement, tracé sur la Figure 3.8, a nécessité l'ajout de 6 autres bandes dont seulement 3 sont en fait significatives. Ces 3 bandes principales, a priori liées à l'aluminium, sont centrées en 2,51 eV (FWHM = 0,47 eV), 2,94 eV (FWHM = 0,63 eV) et 3,49 eV (FWHM = 0,72 eV). Les défauts liés à l'aluminium dans la silice ont été surtout examinés au travers de leurs caractéristiques d'absorption. Il n'existe que peu d'études dédiées à leurs propriétés d'émission. L'existence d'une bande de luminescence à une énergie de 2,9–3 eV, similaire à la bande la plus intense extraite de notre déconvolution (2,94 eV), a cependant été attestée dans une alumine amorphe. Elle est observée en Photo-Luminescence (PL) pour une excitation au voisinage de 6 eV [210]. Les transitions électroniques impliquées dans cette fluorescence sont attribuées aux lacunes d'oxygène [210]. Il est donc vraisemblable que parmi les centres liés à l'aluminium re-formés par les recombinaisons produisant la TL se trouvent des lacunes d'oxygène localisées dans des phases d'alumine. Cette hypothèse est d'autant plus séduisante qu'elle décrit un mécanisme de recombinaison parallèle à celui que nous avons déduit de la Figure 3.7 pour l'échantillon L02 (silice non dopée). Sur cette figure, l'émission à 2,7 eV a été interprétée comme une recombinaison d'électrons reformant des lacunes d'oxygène dans la silice (ODC(II)). Pour l'échantillon alumino-silicate, cette même émission est entre autres enrichie de l'émission à 2,94 eV qui résulterait de recombinaisons reformant des lacunes d'oxygène dans les phases d'alumine. La Figure 3.9a propose une comparaison entre le thermogramme de K04 et l'aire des bandes d'émissions (intégrées en énergie) calculée à quelques points de température (en abscisse). Une renormalisation de ces données a été appliquée de façon à faire coïncider leur maximum. Sur la Figure 3.9b, 3 spectres d'émission acquis à 47, 85 (maximum pic TL) et 202°C ont été normalisés par rapport à leur maximum pour illustrer une éventuelle variation de la largeur spectrale d'émission au cours de la lecture TL. Les spectres à 47 et 202°C sont très bruités en raison du faible niveau d'émission à ces températures (début et fin de pic TL). La piètre qualité des mesures spectrales à 47 et 202°C explique l'imprécision des aires de bandes portées sur la Figure 3.9a au-dessous de 50°C et au-dessus de 200°C (les points au delà de 200°C, non significatifs, ne sont pas reproduits).

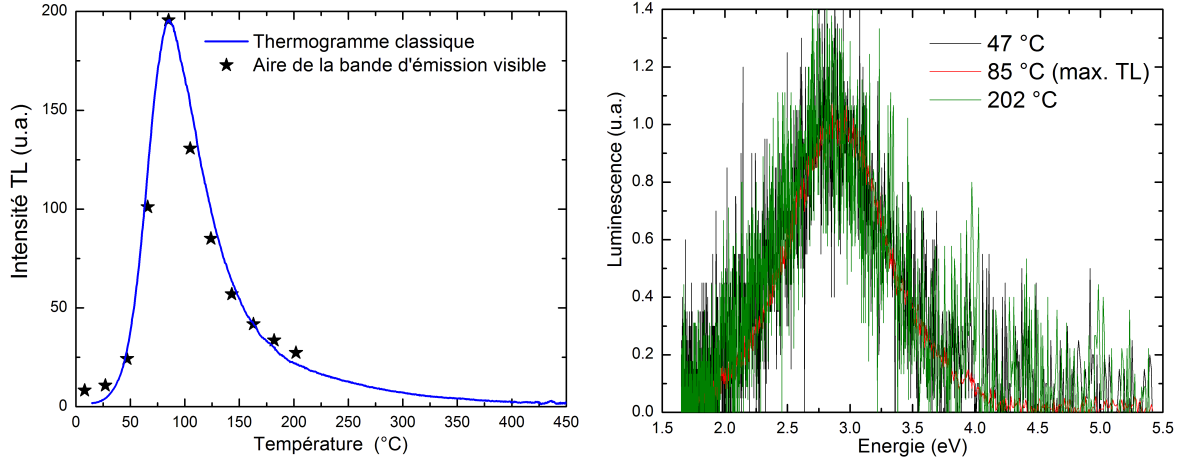


FIGURE 3.9 – Comparaison du thermogramme de K04 avec la variation de l'aire des bandes d'émission en fonction de la température (a) et comparaison des bandes d'émission TL de K04 normalisées à 47, 85 et 202 °C (b)

Sur la Figure 3.9a, la reconstruction de la TL à partir de l'intégration des bandes d'émission à différentes températures est en très bon accord avec le thermogramme mesuré par le tube photo-multiplicateur. Cette concordance permet de vérifier que l'émission visible décrite sur la Figure 3.8 suffit à elle seule à rendre compte de la TL mesurée. La Figure 3.9b montre quant à elle que la largeur spectrale d'émission est quasiment invariable avec la température. Cela implique que les intensités optiques des bandes extraites de la déconvolution du spectre de la Figure 3.8 gardent entre elles un rapport indépendant de la température. Autrement dit, chaque bande contribue en raison égale à l'émission totale à toutes les températures du thermogramme. Les émissions que nous avons associées à l'aluminium (2,51, 2,94, 3,49 eV) suivent donc, au cours du chauffage, les émissions de la matrice de silice (2,2 et 2,7 eV) qui sont elles-mêmes déclenchées par le dépiégeage d'électrons (si l'on retient, comme nous l'avons proposé plus haut, que ces émissions sont consécutives à un dépiégeage d'électrons se recombinant principalement avec des centres à trous Si-E'). Par conséquent, les bandes d'émission attribuées à l'aluminium résultent elles aussi très probablement de la recombinaison d'électrons avec des centres liés à ce dopant. Ces centres de recombinaison, formés sous irradiation, doivent correspondre à des états de trous piégés. Dans les verres alumino-silicates, les défauts radio-induits les plus couramment liés à l'aluminium sont les centres AlOHC et Al-E' [85]. Les AlOHC sont clairement identifiés comme des centres à trous piégés. Les Al-E' sont plutôt considérés comme des états d'électrons piégés [89,211], mais ils constituent le pendant des centres Si-E' correspondant à des trous piégés sur des lacunes d'oxygène ODC(II). D'un côté, nous avons proposé que l'émission à 2,7 eV de la Figure 3.7 révélait la reformation de lacunes ODC(II) par recombinaison d'un électron sur un centre Si-E'. D'un autre côté, nous avons mentionné qu'il était probable que la bande d'émission intense à 2,94 eV (Figure 3.8) reflète la reformation d'une lacune d'oxygène dans une phase d'alumine, la nature du centre de recombinaison restant à déterminer. La poursuite de l'analogie entre ces mécanismes supposés dans la silice et l'alumine conduit a priori à favoriser l'assignation de ces centres de recombinaison principaux aux Al-E', au détriment des AlOHC. Cela reste toutefois hypothétique.

✧ Effet du co-dopage ytterbium du verre alumino-silicate (de K04 à K10)

Le co-dopage ytterbium de la matrice alumino-silicate affecte considérablement les propriétés spectroscopiques de l'émission TL. Avant toute analyse des résultats suivants, il est donc déjà possible d'affirmer que l'ytterbium – lorsqu'il est présent – joue un rôle de premier plan dans les processus d'ionisation, de noircissement et finalement de blanchiment thermique. Par rapport aux propriétés d'émission de l'échantillon K04, l'apport de la TR induit 2 spécificités (Figure 3.10) :

- l'apparition d'une émission TL dans le proche IR, directement liée à l'ytterbium.
- la modification profonde de l'émission TL dans le domaine visible : la large bande composite autour de 2,9 eV disparaît au profit de 3 bandes d'émission centrées en 1,91, 2 et 2,29 eV dont les intensités sont cependant bien plus faibles.

Emission TL visible

Le spectre d'émission TL dans le visible de la préforme K10 est tracé sur la Figure 3.10. En raison de la faiblesse du signal, le temps d'intégration a été augmenté par rapport aux mesures effectuées sur la préforme K04. Nous l'avons fixé à 20 s de façon à conserver tout de même une résolution correcte en température. Un spectre d'émission a ainsi été relevé tous les 40°C (vitesse de chauffe de 2°C.s⁻¹). Celui de la Figure 3.10 a été enregistré à une température proche du maximum du pic TL.

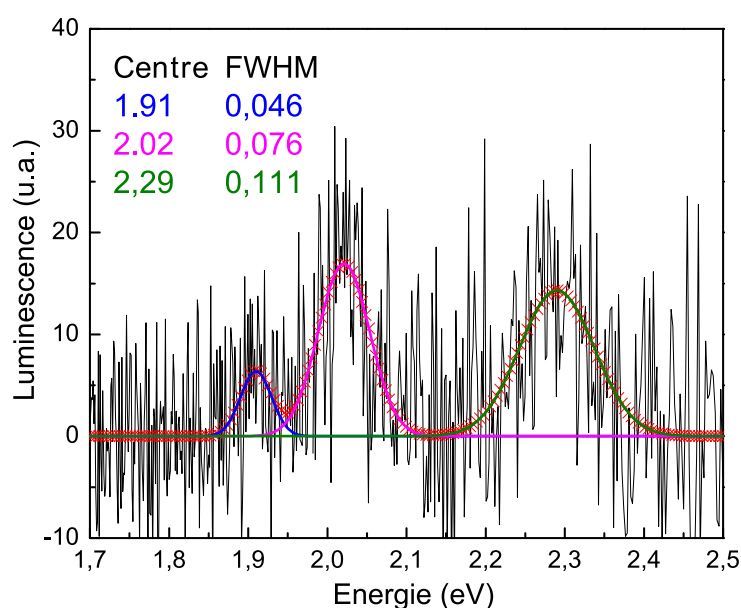


FIGURE 3.10 – Spectre de l'émission TL visible d'un échantillon alumino-silicate dopé ytterbium K10 au maximum du pic TL. Les centres de bandes et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont donnés en eV

La TL visible de K10 est d'une intensité extrêmement faible. On y discerne malgré tout 3 bandes en 1,91 eV et surtout 2 et 2,29 eV dont les largeurs à mi-hauteur sont petites. Pour cette raison, leur recouvrement est limité et elles apparaissent assez bien résolues. Les énergies centrales de ces bandes ont été parfaitement retrouvées pour toutes les températures, aucune émission n'étant décelable par nos dispositifs

et protocoles de mesure au delà de 2,5 eV. La Figure 3.11 compare le thermogramme de K10 aux intégrales des spectres d'émission similaires à celui de la Figure 3.10 calculées à différentes températures. Les données ont été normalisées par rapport à leur maximum. Les 2 courbes décrivent un pic TL similaire, même si celui qui est reconstruit d'après l'intégration des spectres apparaît moins large. Cette différence peut s'expliquer en partie par la piètre précision de l'intégration numérique sur des spectres aussi bruités que ceux de la Figure 3.10. Elle peut aussi indiquer que des émissions situées dans une autre gamme d'énergie que celle explorée sur la Figure 3.10 contribuent également de manière non négligeable au thermogramme. C'est cette seconde hypothèse qui gagnera notre faveur suite à l'examen de l'émission TL dans le proche IR. L'important est pour le moment de vérifier que la TL mesurée avec le tube photo-multiplicateur (thermogramme) répond bien, principalement, des bandes d'émission visibles révélées par la Figure 3.10.

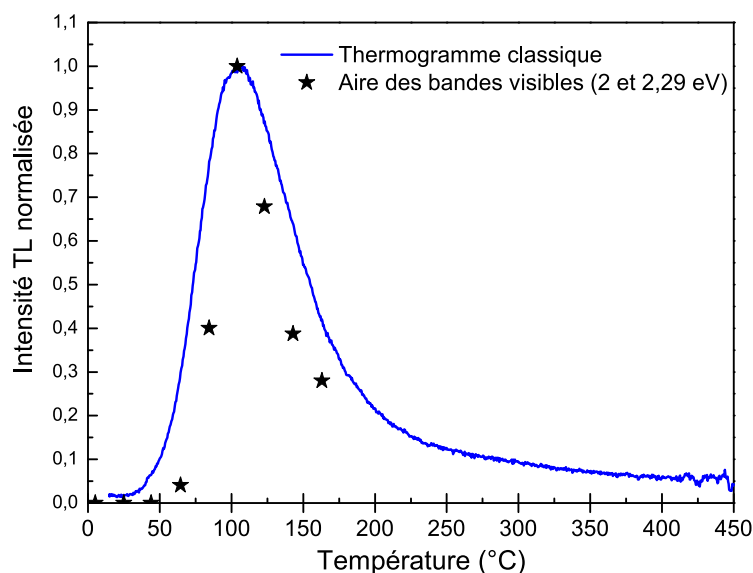


FIGURE 3.11 – Comparaison du thermogramme de K10 avec la variation de l'aire des bandes d'émission dans le visible en fonction de la température

Le fait que la préforme K10 renferme 3 fois moins d'aluminium que K04 (0,64 contre 1,97 % massiques, cf. Figure 2.5) ne suffit pas à expliquer la différence entre les émissions visibles des Figures 3.8 (pour K04) et 3.10 (pour K10). Les rapports d'intensités, dont les échelles sont comparables, sont effectivement favorables à la préforme K04 mais bien au delà d'un facteur 3 (d'autant que le temps d'intégration utilisé pour l'enregistrement des spectres est 2 fois supérieur pour K10). Les bandes constitutives de l'émission sont par ailleurs très différentes, tant en position qu'en largeur. Les centres de recombinaison produisant la réponse TL sont donc eux aussi différents. Nous en concluons que ce ne sont plus les centres liés à l'aluminium qui déterminent l'émission visible en présence d'ytterbium.

En fait, les principales bandes d'émission TL à 2 et 2,29 eV peuvent être rapprochées du spectre de fluorescence sous pompe d'un échantillon de fibre tirée de la préforme K10. Cela sera présenté dans la partie La fluorescence des FDY sous pompe. Cette fluorescence est mesurée sur le côté de la fibre alors que celle-ci est pompée par une diode laser à 980 nm. Il s'agit donc de la fluorescence "verte" émise pendant

le PN. Sur la Figure 3.12 ci-dessous sont représentées la fluorescence visible mesurée ainsi que le spectre théorique d'émission coopérative des paires d'ions Yb^{3+} . L'allure du spectre expérimental est globalement conforme à l'émission coopérative attendue. La différence la plus significative réside dans l'épaule caractérisant la mesure autour de 2,3 eV. L'écart entre les courbes expérimentale et théorique, dans l'intervalle 2,1–2,4 eV, est matérialisé par la courbe bleue. Elle montre que l'épaule résulte d'une bande d'émission centrée en 2,29 eV. Par ailleurs, le spectre expérimental présente une bande de faible intensité à 2 eV (*cf.* l'agrandissement). En définitive, nous constatons que la fluorescence d'une fibre alumino-silicate dopée ytterbium sous pompe présente, dans le visible, les mêmes bandes que celles obtenues en TL. Ces émissions ne relèvent pas du phénomène coopératif classique. Leur observation en TL indique qu'elles répondent plutôt à des recombinaisons radiatives responsables du blanchiment : blanchiment thermique du RN en TL, et PB du noircissement induit par la pompe en fluorescence.

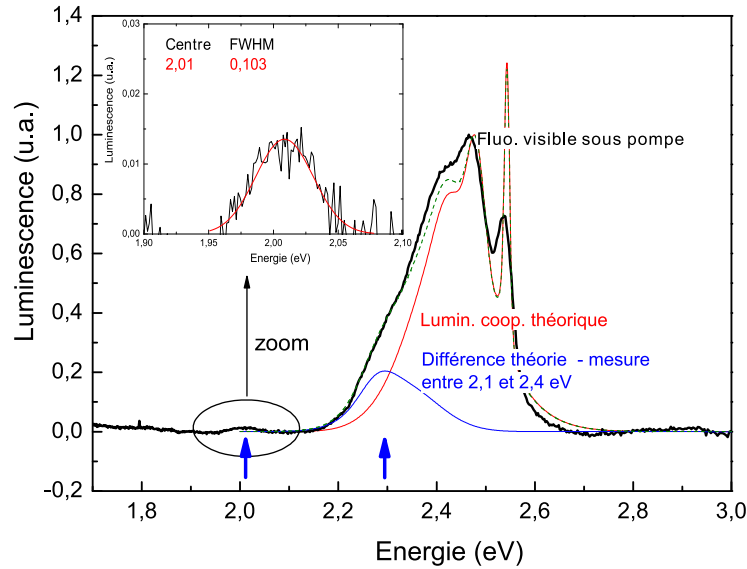


FIGURE 3.12 – Comparaison de la fluorescence visible mesurée sur le côté d'un échantillon de fibre K10 pendant son PN avec l'émission coopérative théorique des paires d'ions Yb^{3+} . Les flèches bleues indiquent les bandes d'émission similaires aux 2 bandes principales relevées en TL qui ne dépendent pas du processus coopératif. En insert : agrandissement : la bande d'émission à 2 eV

Emission TL dans le proche IR

L'analyse spectrale de TL émise dans le proche IR est illustrée sur la Figure 3.13. Le signal dans ce domaine est suffisamment intense pour permettre d'utiliser un temps d'intégration de 1 s de sorte qu'un spectre a été enregistré tous les 2°C (vitesse de chauffe de 2°C.s^{-1}). La forme des spectres normalisés dépend ici de la température, l'évolution principale concernant l'augmentation de la contribution d'une bande autour de 1,35 eV.

Le pic résonant à 1,27 eV est caractéristique de la luminescence des ions Yb^{3+} .

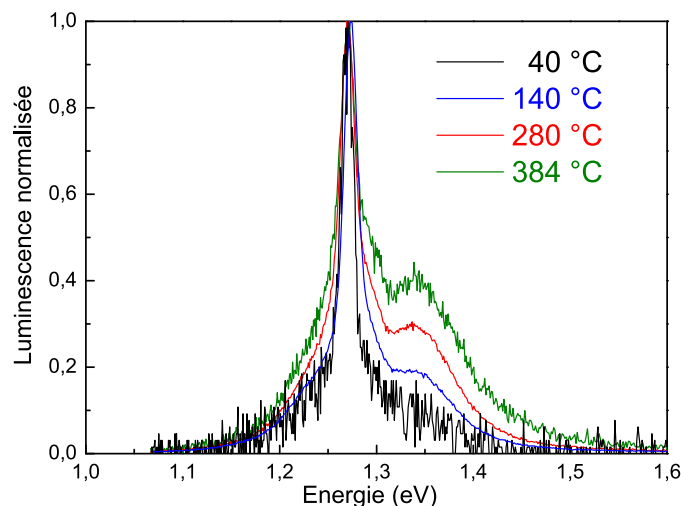


FIGURE 3.13 – Spectres de l'émission TL dans le proche IR d'un échantillon alumino-silicate dopé ytterbium K10 à diverses températures. Les données ont été normalisées par rapport à leur maximum

L'allure de ces spectres TL n'est toutefois pas conforme à la forme "classique" connue pour la fluorescence des ions Yb^{3+} (cf. Figure 3.15). Cependant, les transitions entre niveaux d'énergie de ces ions rappelées sur la Figure 1.43 suffisent toujours à en rendre compte. C'est ce que montre les déconvolutions des spectres à 140, 280 et 384°C proposées sur la Figure 3.14. Ces déconvolutions utilisent toutes les mêmes bandes (mêmes énergies centrales tirées du schéma de la Figure 1.43 et mêmes largeurs à mi-hauteur). Les couleurs utilisées pour les bandes de la Figure 3.14 se rapportent à celles des transitions de la Figure 1.43.

La Figure 3.15 présente une comparaison des spectres normalisés de l'émission TL de la préforme K10 à 40°C (dans le proche IR) et de la fluorescence mesurée dans la même région spectrale sur le côté d'un échantillon de fibre K10 sous pompe lors d'une expérience de PN. La luminescence "habituelle" des ions Yb^{3+} dans la silice ainsi que celle qui caractérise la relaxation du transfert de charge, tirée de Engholm *et al.* [135], sont aussi reportées. Le spectre d'émission TL de la préforme correspond ici à une température proche de l'ambiante, il présente une remarquable corrélation avec la fluorescence de la fibre sous pompe. Nous pouvons en déduire que le mécanisme responsable de cette luminescence est le même, qu'il opère sous pompe pendant le PN ou lors de l'application d'une rampe de chauffe. Son observation en TL, a posteriori de l'irradiation ionisante, indique que ce mécanisme ne peut se rapporter qu'à la relaxation de la dégradation, c'est à dire à un effet de blanchiment. La fluorescence de la fibre dans le proche IR est bien symptomatique du PB produit par la pompe et non de la désexcitation d'ions Yb^{3+} isolés (qui se traduirait par la mesure d'un spectre plus proche de la courbe rouge sur la Figure 3.15).

D'après le processus démontré par Engholm *et al.* [135], la similarité des émissions TL et de fluorescence sous pompe avec la luminescence de relaxation du transfert de charge des ions Yb^{3+} dans les verres alumino-silicates (courbe bleue, Figure 3.15) suggère que les blanchiments thermique et optique résultent de la recombinaison de trous libérés (thermiquement ou par PI) avec les ions Yb^{2+} . Des ions Yb^{3+} sont

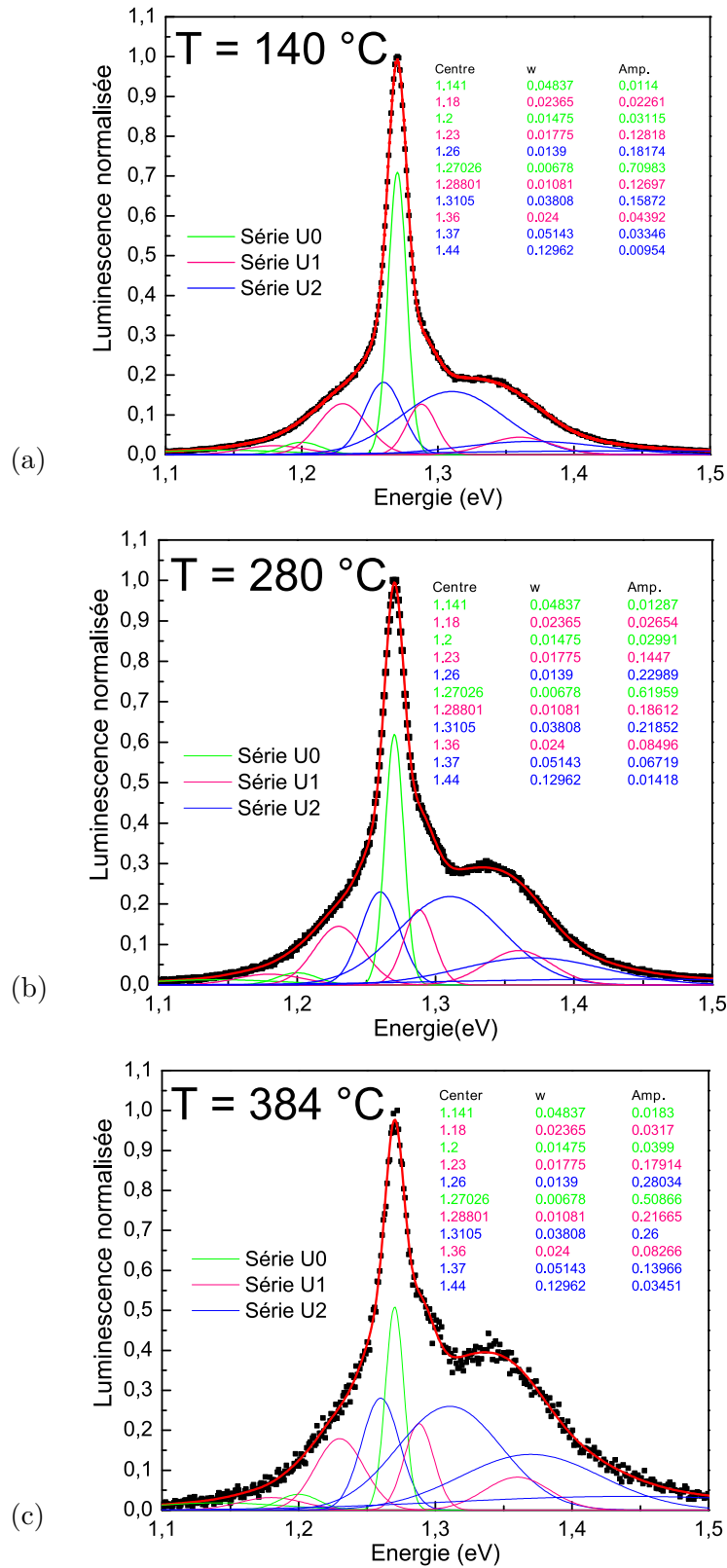


FIGURE 3.14 – Tentatives de déconvolution gaussienne des spectres TL du proche IR à (a) 140, (b) 280 et (c) 384°C. Les bandes sont centrées aux énergies indiquées sur les transitions de la Figure 1.43

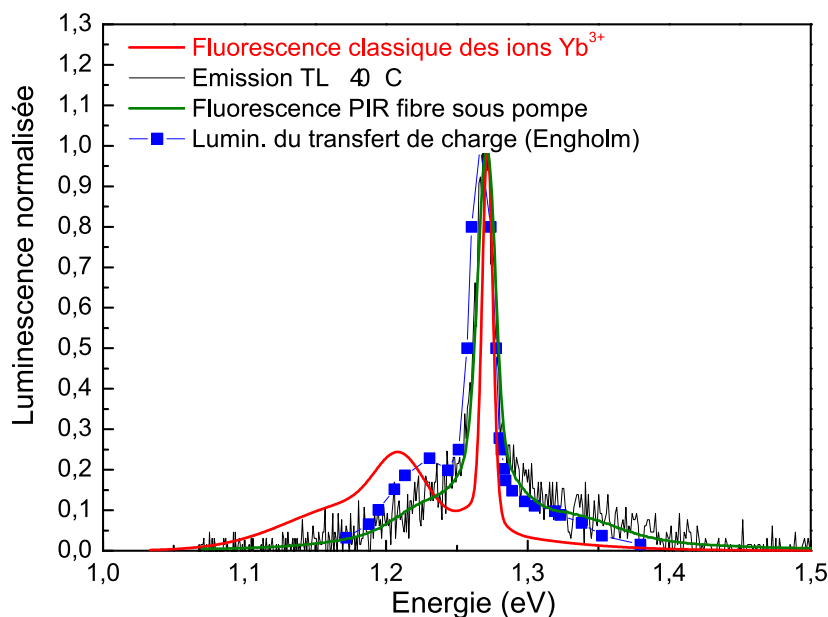


FIGURE 3.15 – Comparaison des spectres normalisés de l'émission TL de K10 à 40°C, de la fluorescence mesurée en côté de fibre K10 sous pompe, de l'émission de relaxation du transfert de charge (d'après Engholm *et al.* [135]), et de la fluorescence habituelle des ions ytterbium trivalents

alors reformés dans un état excité (l'un des niveaux H de la Figure 1.43) et leur relaxation vers l'état fondamental donne lieu à l'émission de relaxation du transfert de charge [135]. Cette émission est différente de la fluorescence "classique", car la voie par laquelle les ions ytterbium trivalents sont produits dans leur état excité se distingue de la simple excitation optique. Lors d'une recombinaison d'un trou sur un ion Yb²⁺, le schéma de configuration donné précédemment (Figure 1.50) montre en effet que le système parvient dans l'état excité par les plus hautes énergies potentielles, ce qui favorise le peuplement des sous-niveaux les plus élevés de l'état $^2F_{5/2}$ (Figure 1.43), et donc les émissions de plus haute énergie (Figure 3.15). Cette interprétation est confirmée par l'évolution des spectres TL des Figures 3.13 et 3.14 avec la température. Cette évolution, qui correspond donc à celle de l'émission accompagnant le blanchiment par relaxation du transfert de charge, montre qu'une température élevée augmente la contribution des désexcitations les plus énergétiques du spectre. D'après les déconvolutions de la Figure 3.14, cette augmentation est en particulier liée à la croissance des bandes à 1,31, 1,36 et 1,37 eV qui correspondent aux séries de transitions bleues et rouges de la Figure 1.43 et pour lesquelles le niveau initial de la transition est élevé (H1 ou H2). L'intégration des spectres mesurés pour K10 dans le domaine du proche IR permet, comme pour les préformes L02 et K04, de reconstruire la réponse TL associée. Dans la mesure où elle correspond à la relaxation du transfert de charge, cette réponse TL résulte nécessairement du dépiégeage de trous (les pièges qui en sont à l'origine sont donc des pièges à trous). Le résultat de cette reconstruction est présenté sur la Figure 3.16 où il est comparé au thermogramme de K10 mesuré avec le tube photo-multiplicateur (courbe identique à celle de la Figure 3.11). Les données ont été normalisées par rapport à leur maximum.

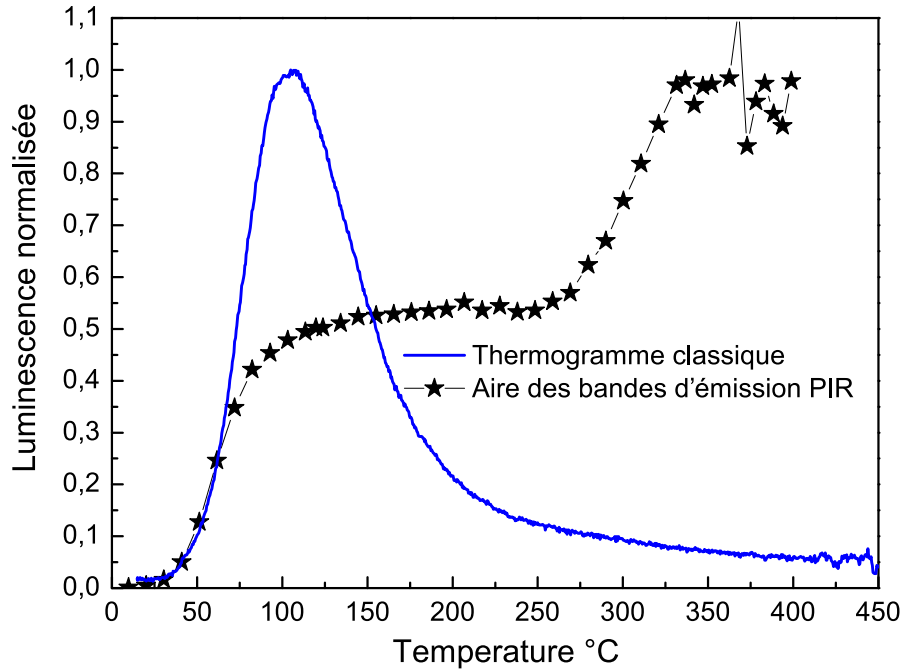


FIGURE 3.16 – Comparaison du thermogramme de K10 avec la variation de l'aire des bandes d'émission dans le proche IR en fonction de la température

Contrairement aux comparaisons précédentes (Figures 3.9a et 3.11), la TL reconstruite d'après l'analyse spectrale de l'émission ne correspond pas au thermogramme au delà de 75°C. Puisque le tube photo-multiplicateur utilisé pour l'acquisition de ce dernier n'est sensible que dans la gamme 300–600 nm, il ne capte la TL émise dans le proche IR qu'avec une très faible efficacité. La mesure de la TL avec ce type de détecteur n'est donc pas suffisante pour étudier les mécanismes de recombinaison émettant dans le proche IR. Reconstruire la TL à partir des spectres revêt dans ce cas un intérêt majeur. On peut noter que le photo-multiplicateur autorise tout de même la détection d'une part mineure de la TL dans l'IR. Seule cette émission, qui est l'unique que nous ayons observée en dehors de la faible luminescence visible (Figure 3.10), peut en effet expliquer la "queue" du thermogramme à haute température. Cette petite contribution IR au thermogramme permet aussi d'expliquer l'écart entre ce dernier et la courbe TL reconstruite d'après les bandes d'émission visibles (Figure 3.11). Il apparaît que les trous participant aux recombinaisons avec les ions Yb^{2+} formés sous irradiation sont libérés sur une gamme de température couvrant toutes celles utilisées lors de nos rampes de chauffe, avec un flux maximal autour de 370°C environ. Autrement dit, ces trous sont dépiégés à partir d'une distribution de niveaux dans la bande interdite du verre mais ils proviennent en majorité d'un niveau profond, le plus éloigné de la bande de valence, associé au pic TL à 370°C. Le fait que la TL totale autour de 100°C résulte de l'addition d'émissions visibles (bandes de la Figure 3.10) et IR (émission de la Figure 3.13), indique que les trous relâchés depuis les pièges les moins profonds peuvent se recombiner sur les centres luminescents émettant dans le visible ou bien sur les ions Yb^{2+} . Au regard des faibles intensités caractérisant la TL visible, qui est pourtant parfaitement située dans la fenêtre spectrale de sensibilité du tube photo-multiplicateur, les recombinaisons sur l'ytterbium semblent dominer largement cette compétition.

Résumé

L'analyse spectrale de la thermoluminescence d'un échantillon de préforme alumino-silicate fournit un ensemble de résultats cohérents qui permet de dresser un tableau des mécanismes à l'œuvre durant le RN et le thermo-blanchiment de ce type de verre. Les émissions TL d'un échantillon de préforme, mesurées consécutivement à l'irradiation ionisante, sont analogues aux bandes de fluorescence excitées par la pompe et mesurées de façon transverse à une fibre (tirée de cette préforme). Cette similarité, qui a été établie dans le visible (comparaison des Figures 3.10 et 3.12) mais aussi dans le proche IR (comparaison des courbes sur la Figure 3.15), démontre que les mécanismes de blanchiments induits optiquement par la pompe et thermiquement par la rampe de chauffe TL sont les mêmes. Puisque la seule voie de noircissement possible sous pompe (PN) est nécessairement liée aux ions Yb^{3+} , et qu'elle consiste très probablement en la création d'ions Yb^{2+} et de trous piégés, l'unique processus de PB envisageable est la libération de ces trous par PI des états piégés. Par conséquent, nous concluons que les TL observées dans le visible et l'IR correspondent au dépiégeage thermique de trous et de leur recombinaison sur des centres identiques à ceux qui sont impliqués dans la fluorescence sous pompe. Cette conclusion est cohérente avec l'existence, dans le spectre TL de la Figure 3.10, d'une très faible bande d'émission à 1,91 eV. Cette émission peut en effet s'expliquer par la recombinaison de trous avec des centres NBOHC ayant capturé un électron. Malgré la proximité en température des pics TL sur les thermogrammes de K04 et K10 (environ 80–100°C en fonction de la dose d'irradiation), ces pics résultent donc de deux mécanismes très différents. L'un repose sur le dépiégeage d'électrons et leur recombinaison avec des centres liés à l'aluminium ($\text{Al}-\text{E}'$ probablement, ou AlOHC), c'est le cas de K04 ; l'autre, opérant dans K10, implique le dépiégeage de trous et leur recombinaison sur au moins 2 types de centres :

- ceux subissant par la suite une désexcitation radiative à 1,91, 2 et 2,29 eV et dont la nature reste pour le moment à déterminer. Les trous se recombinant sur de tels centres sont essentiellement émis de pièges peu profonds, responsables du pic TL à 80–100°C
- ceux formés par les ions Yb^{2+} et qui donnent lieu à l'émission de relaxation du transfert de charge des ions Yb^{3+} . Les trous impliqués dans ce type de recombinaisons proviennent a priori de tous les pièges à trous, y compris ceux qui produisent les pic TL à 80–100°C. Pour l'essentiel, ils sont cependant émis de pièges profonds associés au pic TL vers 370°C.

Dans K10, les centres à trous piégés à partir desquels les trous sont libérés thermiquement ou optiquement peuvent être a priori intrinsèques (défauts classiques de la silice : NBOHC, $\text{Si}-\text{E}'$) ou bien liés à l'aluminium (AlOHC et éventuellement $\text{Al}-\text{E}'$). La formation de ces différents défauts sous irradiation ionisante est attestée par les mesures d'absorption radio-induite décrites dans la suite de ce document, mais les modalités de leur implications restent à préciser.

✧ Conclusion sur le rôle de l'ytterbium dans les verres alumino-silicates

L'irradiation ionisante crée des paires électrons-trous qui se stabilisent rapidement dans des états de pièges. Pour conclure clairement sur le rôle de l'ytterbium, il est utile de rappeler et de résumer les mécanismes déduits de nos analyses :

- dans les verres alumino-silicates (tels que K04), les électrons se piègent pour former des défauts intrinsèques de la silice (il pourrait notamment s'agir de centre NBOHC chargés négativement). Les trous sont capturés sur des lacunes d'oxygène liés aux phases de silice (ODC(II)) ou d'alumine pour former des centres Si-E' et Al-E' (à confirmer) respectivement. Lors de la lecture TL, les électrons sont libérés et se recombinent avec ces centres pour reformer les lacunes d'oxygène. Les recombinaisons s'accompagnent alors de l'émission des ODC(II) (2,7 eV, Figure 3.7) et de celle des lacunes d'oxygène dans l'alumine (bande principale 2,94 eV, Figure 3.8).
- dans les verres alumino-silicates dopés ytterbium (tels que K10), les trous se piègent pour former des centres liés à la silice (NBOHC, Si-E'). L'absence des émissions TL caractéristiques des recombinaisons d'électrons montre qu'il n'y a pratiquement plus d'électrons dépiégés. Lors de l'irradiation, les électrons sont donc piégés sur un centre différent de ceux évoqués pour K04 dont on peut dire qu'il est a priori plus profond. Il doit en effet présenter une énergie d'activation suffisamment élevée pour empêcher tout dépiégeage thermique jusqu'à 500°C au moins (température maximale de nos mesures TL). Cette modification majeure étant liée à l'introduction d'ytterbium, il est légitime de penser que les nouveaux pièges à électrons sont précisément les ions Yb^{3+} . La capture d'un électron conduirait donc à la formation d'un ion Yb^{2+} . Cette hypothèse est d'autant plus cohérente que, d'après Dorenbos [212,213], le niveau fondamental de ces ions divalents se situe systématiquement près du milieu de la bande interdite dans une large variété de verres, c'est à dire à une distance conséquente de la bande de conduction. Cela fournit une explication à la grande énergie d'activation thermique (profondeur du piège) nécessaire à la libération de l'électron. La section efficace de capture des électrons par les ions Yb^{3+} doit être très grande devant celles des défauts intrinsèques agissant en l'absence d'ytterbium (K04) pour permettre à ces ions de capter l'essentiel des électrons injectés dans la bande de conduction. A défaut de jouer le rôle d'un piège dans le schéma de TL, les ions Yb^{2+} ne peuvent plus intervenir qu'en qualité de centres de recombinaison accueillant les trous libérés lors du chauffage.

Il est impossible d'exclure le fait que les pièges à trous associés à la réponse TL de K10 sont également présents et actifs dans K04. Dans cette préforme, la libération des trous piégés ne peut évidemment pas conduire à une recombinaison sur des ions ytterbium (absents). Elle se limite donc à produire une émission TL dans le domaine visible suivant les mêmes bandes que celles observées pour K10 (Figure 3.10). La très faible intensité de ces bandes implique qu'elles ne peuvent pas être discernées dans l'émission visible produite par la recombinaison des électrons sur des centres à trous liés à l'aluminium (Figure 3.8). Elle traduit ainsi la marginalité du mécanisme de recombinaison des trous. Le rôle majeur des états de trous piégés est alors d'agir en tant que centres de recombinaison pour les électrons. C'est notamment le cas pour les centres à trous de type Si-E' que nous avons précédemment impliqués dans la reformation de centres ODC(II) lors de la lecture TL de K04.

✧ Effet du co-dopage cérium (de K10 à M11)

Comme K10, la préforme alumino–silicate M11, dopée ytterbium et cérium, présente des émissions TL dans les domaines du visible et du proche IR.

Emission TL dans le visible

Le spectre d'émission TL obtenu pour un échantillon de préforme M11 dans le domaine visible est représenté sur la Figure 3.17. Les acquisitions ont été réalisées avec un temps d'intégration de 20 s (un spectre enregistré tous les 40°C pour la vitesse de chauffe utilisée de 2°C.s⁻¹). Ce spectre, mesuré à 212°C, est tout à fait comparable à celui que nous avons discuté sur la Figure 3.8 pour la TL visible d'une préforme alumino–silicate (K04). Nous en avons donc cherché une déconvolution sur la base de bandes gaussiennes identiques en position et en largeur à celles retenues pour l'ajustement du spectre obtenu pour K04. Le résultat est tracé sur la Figure 3.17. La TL visible de M11 est très bien décrite par ces bandes. La principale différence réside dans le fait que la bande centrée en 3,49 eV, importante dans le cas de K04, n'est pas nécessaire à l'ajustement s'agissant de M11. En dehors de cela, on retrouve les bandes principales à 2,2 et 2,7 eV précédemment associées à la recombinaison d'électrons sur des centres de la silice (Figure 3.7), dont des centres E' (émission à 2,7 eV), ainsi que les bandes à 2,51 et 2,94 eV attribuées plus haut à la recombinaison d'électrons sur des centres liés à l'aluminium (comme Al–E'). Comme dans la préforme alumino–silicate, la largeur de l'émission ne varie pas avec la température. C'est ce qu'illustre la Figure 3.18 où les spectres obtenus à diverses températures sont superposés après normalisation.

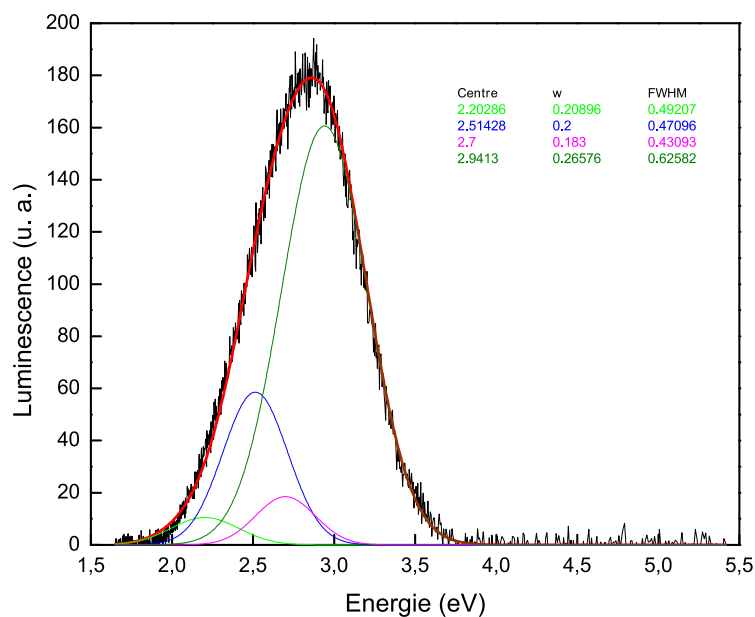


FIGURE 3.17 – Spectres de l'émission TL dans le domaine visible d'un échantillon alumino–silicate dopé ytterbium et cérium M11 à 212°C. Les données ont été normalisées par rapport à leur maximum

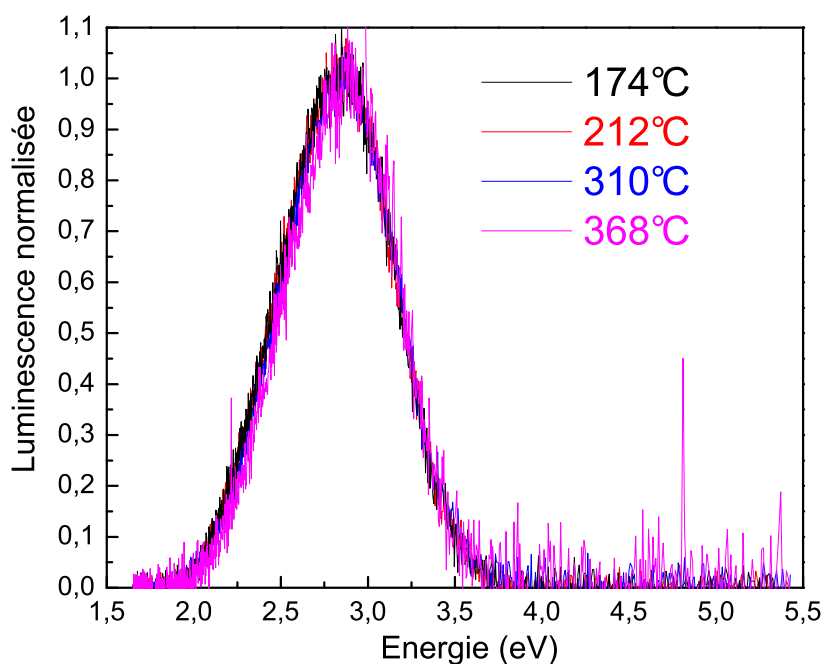


FIGURE 3.18 – Comparaison des bandes d’émission TL de M11 à plusieurs températures normalisées au maximum de l’émission

L’introduction du cérium en plus de l’ytterbium permet donc de faire réapparaître les bandes TL à 2,2, 2,51, 2,7, et 2,94 eV propres à la matrice alumino–silicate, alors que la seule présence d’ytterbium les avait supprimées. D’après les interprétations livrées dans la conclusion sur le rôle de l’ytterbium, cela suggère que le cérium introduit des pièges à électrons suffisamment peu profonds pour que les électrons qui les peuplent suite à l’irradiation ionisante puissent être dépiégés thermiquement entre la température ambiante et 500°C. Cela indique également que les ions cérium (Ce^{3+}) doivent présenter une section efficace de capture des électrons au moins égale à celles des ions Yb^{3+} pour parvenir à capter une partie des électrons injectés par ionisation.

Emission TL dans le proche IR

L’émission TL de M11 dans le domaine du proche IR est tout à fait similaire à celle de la préforme simplement co–dopée ytterbium K10. Elle est reportée sur la Figure 3.19. Comme pour K10, ces émissions s’apparentent à la luminescence de relaxation du transfert de charge des ions Yb^{3+} et la contribution des composantes autour de 1,35 eV augmente avec la température.

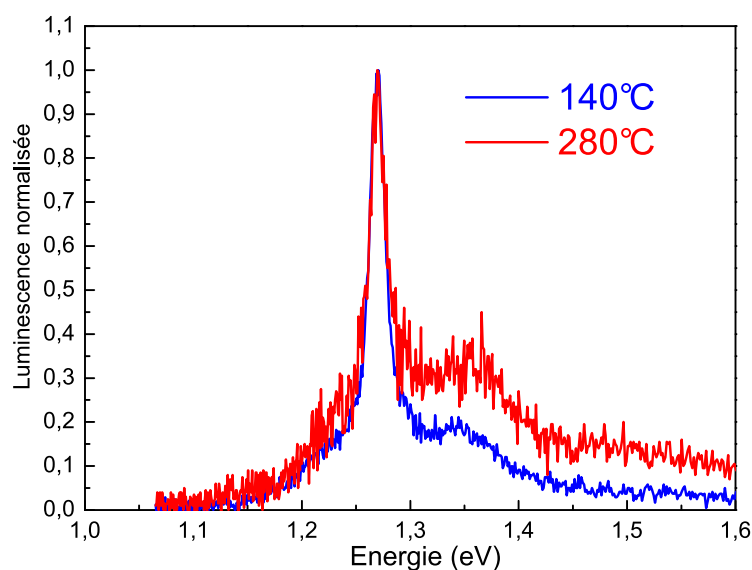


FIGURE 3.19 – Spectres de l’émission TL dans le proche IR d’un échantillon alumino–silicate dopé ytterbium et cérium M11, à 140 et 280°C. Les données ont été normalisées par rapport à leur maximum

Réponses TL reconstruites dans le visible et le proche IR

La Figure 3.20 montre une comparaison entre la courbe TL mesurée à l’aide du tube photo–multiplicateur (thermogramme) et la réponse TL reconstruite en intégrant les spectres visibles comparables à ceux de la Figure 3.17 aux diverses températures (Figure 3.18). Les tracés ont été renormalisés par rapport au pic TL à 325°C. L’émission visible rend très bien compte du thermogramme et on peut dire que ce dernier répond bien des bandes à 2,2, 2,51, 2,7, et 2,94 eV propres à la matrice alumino–silicate. Cette conclusion est qualitativement identique à celle que nous avons tirée du même type de comparaison pour la préforme alumino–silicate K04 (Figure 3.9a). Le fait que les bandes de la TL visible soient principalement les mêmes pour K04 et M11 montre que les électrons se recombinent sur les mêmes centres. Par contre, ces électrons ne sont pas libérés aux mêmes températures et donc à partir des mêmes niveaux d’états piégés. Alors qu’ils étaient dépiégés autour de 80–100°C dans K04, d’un niveau associé à un défaut de la silice, ces électrons sont maintenant libérés sur toute la gamme de température, avec des pics à 325 et 475°C. Comme nous l’avons mentionné, ces nouveaux états piégés ne sont pas apportés par l’ytterbium puisque celui–ci supprime la TL due aux recombinaisons d’électrons. La TL ne peut être due qu’à la présence de cérium. Il est probable que l’irradiation convertisse une partie des ions Ce^{3+} en ions Ce^{2+} par un processus de capture d’électrons libres, à l’instar des ions ytterbium.

La réponse TL reconstruite d’après l’intégration des spectres d’émission du proche IR pour M11 et K10 est portée sur la Figure 3.21. Les courbes sont normalisées par rapport à leur maximum. L’accord qualitatif entre les 2 TL reconstruites, ajouté à la similarité des spectres TL de K10 et M11 dans ce domaine spectral, montre que non seulement les trous se recombinent sur les mêmes centres (en l’occurrence Yb^{2+})

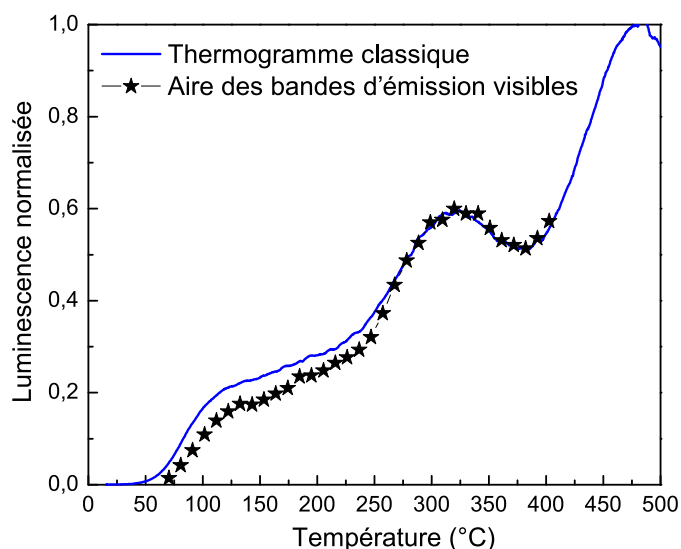


FIGURE 3.20 – Comparaison du thermogramme de M11 avec la variation de l'aire des bandes d'émission TL du domaine visible en fonction de la température

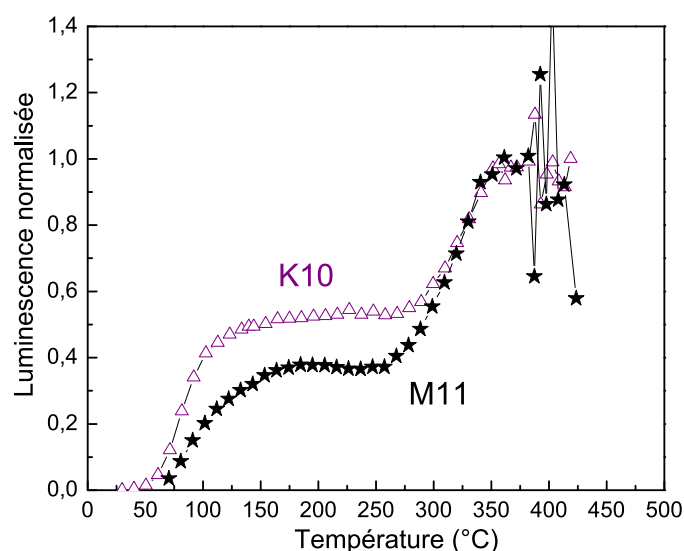


FIGURE 3.21 – Comparaison des réponses TL de M11 et de K10 déduites des spectres d'émission dans le proche IR

mais qu'ils sont de plus dépiégés depuis les mêmes niveaux, donc les mêmes centres à trous. En résumé, l'ajout de cérium dans K10 ne modifie en rien les propriétés de piégeage des trous associés aux ions Yb^{2+} . Cette conclusion n'était pas prévisible a priori car le cérium peut exister de manière stable dans des états de valence 2+ et 4+ dans les verres de silice. Il aurait donc pu aussi entrer en compétition avec les pièges à trous de la préforme alumino-silicate dopée ytterbium. En fait, tout se passe comme si les états de trous piégés accompagnant les ions Yb^{2+} étaient spécifiques. En piégeant des électrons, les ions Ce^{3+} entrent en compétition avec les ions Yb^{3+} . Pour une même dose d'irradiation, la quantité d'ions Yb^{2+} formés est moindre, tout comme celle de centres à trous piégés "spécifiques", *i.e.* associés à ces ions divalents. Il est plausible que les trous, générés en même quantité que

les électrons par l'irradiation, se piègent alors préférentiellement sur les lacunes d'oxygène de façon à former les centres de recombinaison impliqués dans l'émission visible consécutive au dépiégeage des électrons. Si la dégradation radio-induite est principalement imputable aux pertes optiques générées par l'absorption des ions Yb^{2+} et des centres colorés formés par les trous piégés qui leur sont associés, alors on comprend comment le cérium contribue au durcissement des fibres vis à vis du RN.

3.2.1.3 Estimation de l'énergie d'activation des défauts

L'un des intérêts supplémentaires de la TL est qu'elle peut fournir, à partir de l'analyse des thermogrammes, une évaluation des énergies d'activation thermiques. Il s'agit des énergies nécessaires au dépiégeage des charges piégées, autrement dit des "profondeurs" de pièges. Les énergies de photons requises pour parvenir à un dépiégeage efficace par voie optique sont au moins 2 fois supérieures aux énergies d'activation thermiques (jusqu'à 4 fois pour les états auto-piégés). Nous avons conduit une étude des énergies d'activation selon la méthode dite de la "montée initiale", plus connue sous sa dénomination anglaise "*initial rise*". En comparaison des techniques d'extraction semi-empiriques qui existent par ailleurs, cette approche a le mérite d'être plus "physique". Elle repose en effet sur une propriété fondamentale et donc générale des pics TL, indépendamment de toute hypothèse sur l'ordre cinétique régissant les processus de piégeage et de recombinaison. A basse température, au début de son front montant, un pic TL généré par un niveau de piège discret situé à une profondeur E par rapport à la bande d'états étendus la plus proche croît nécessairement de manière proportionnelle au terme $\exp^{-E/k_B T}$, où k_B est la constante de Boltzman ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$) et T la température absolue.

Cette loi de "montée initiale" répond du fait que la probabilité d'occupation des niveaux localisés (pièges) et étendus (bande la plus proche) satisfait à la statistique de Maxwell-Boltzman. La représentation de la montée initiale du pic en fonction de la température, et son ajustement par une fonction exponentielle, permet donc en principe d'extraire la valeur de E . En pratique, on peut rechercher un ajustement de l'intensité TL initiale sous la forme d'une exponentielle décroissante en fonction de $1/T$. L'usage le plus courant est cependant de rechercher, sur une représentation semi-logarithmique de la montée initiale du pic en fonction de $1/T$, une régression linéaire permettant par suite d'extraire la pente E/k_B , et donc l'énergie d'activation E . Il est couramment considéré que la loi exponentielle n'est valable que pour des intensités TL n'excédant pas 10 % de l'intensité maximale du pic étudié. Nous avons appliqué la technique de la "montée initiale" selon 2 protocoles de mesure complémentaires :

- le premier est un protocole d'application standard de la méthode. Il est connu sous le nom de "protocole T_{stop} ". Il s'agit dans un premier temps d'irradier un échantillon de préforme à une dose donnée et de mesurer le thermogramme résultant. Le but de cette réalisation préliminaire est d'obtenir l'intensité maximale du pic TL dont on désire caractériser les pièges. Cette première lecture TL blanchit l'échantillon de sorte qu'il est nécessaire de procéder à une ré-irradiation, à la même dose, avant de poursuivre le protocole à proprement parler. L'échantillon ré-irradié est soumis à la rampe de chauffe jusqu'à ce que l'intensité TL atteigne environ 10 % de l'intensité maximale du pic étudié. Le chauffage est alors coupé (la température d'arrêt du chauffage est traditionnellement appelée T_{stop}) et l'échantillon est ramené à la température ambiante. La loi de chauffe linéaire est alors appliquée de nouveau. Une partie des pièges (les moins profonds) ayant été vidés, le pic TL s'élève à des

températures sensiblement plus hautes que lors de la première lecture. Il atteint un dixième de son intensité estimée à une deuxième température T_{stop} plus élevée que la première. Le chauffage est alors de nouveau stoppé et l'échantillon refroidi à l'ambiante ... En poursuivant la séquence de mesure suivant les mêmes critères et conditions, on obtient une suite de montées TL initiales très rapprochées à partir desquelles on peut extraire une série de valeurs de E qu'il est possible de tracer en fonction des températures T_{stop} . Dans le cas idéal, les niveaux de pièges discrets sont révélés par l'apparition d'un palier sur les courbes $E = f(T_{stop})$. Pour nos échantillons, caractérisés par des pics TL à basse température, cette méthode ne permet de caractériser que les pièges les moins profonds (pics basses températures). Au fur et à mesure que les pièges sont vidés, les intensités TL sous les 10 % de l'intensité maximale des pics deviennent en effet rapidement trop faibles pour autoriser une évaluation fiable.

- le second protocole de mesure a été suivi afin d'obtenir l'énergie d'activation des pièges plus profonds produisant les pics TL aux températures les plus élevées du thermogramme. Il s'apparente au premier, à la différence près que les températures d'arrêt T_{stop} n'ont pas été imposées par un critère d'intensité maximale (10 % du pic). Elles ont au contraire été fixées a priori, tous les 50°C (100, 150, 200... 450°C). Les pics TL intermédiaires, formés jusqu'à ces températures, ne sont là encore exploités qu'au début de leur front montant (toujours en dessous des 10 % de leur intensité maximale). L'espacement de 50°C observé entre chaque T_{stop} permet toutefois de collecter suffisamment de signal lors de la redescente du pic pour réaliser les ajustements menant aux valeurs de E . En contrepartie, ce sont désormais les montées initiales aux plus faibles T_{stop} (jusqu'à 200 ou 250°C) qui sont désormais inexploitable. À titre d'illustration, les pics TL intermédiaires mesurés sur la préforme alumino-silicate K04 sont présentés sur la Figure 3.22. Sur l'insert montrant les courbes en échelle semi-logarithmique, on constate bien l'impossibilité d'exploiter les montées initiales jusqu'à la courbe TL arrêtée à 250°C.

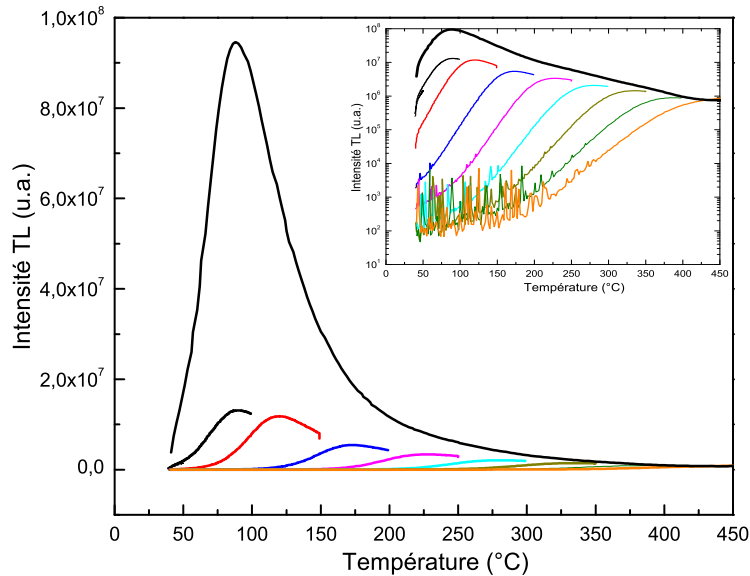


FIGURE 3.22 – Thermogrammes complet et intermédiaires pour les divers T_{stop} mesurés depuis la préforme K04. Insert : mêmes courbes en échelle semi-logarithmique

Sur la Figure 3.23 sont reportées les énergies d'activation thermiques (échelle de gauche) obtenues pour les préformes alumino-silicate (K04) et alumino-silicate dopée ytterbium (K10). Les thermogrammes correspondant à ces échantillons sont également représentés (intensités TL sur l'échelle de droite). Une échelle semi-logarithmique permet de mettre en évidence leurs épaulements à haute température en lien avec les énergies déterminées. Les points obtenus par le premier protocole T_{stop} (symboles vides) sont représentés aux températures T_{stop} . Ceux issus du second protocole (symboles pleins) sont placés aux températures maximales des pics TL intermédiaires (*c.f.* Figure 3.22). Pour la préforme K04, les états piégés générant le pic principal à 80°C – que nous avons par ailleurs identifié comme des électrons piégés – présentent a priori une énergie d'activation proche de 0,82 eV. Les épaulements à plus haute température sont liés à des pièges dont la profondeur atteint 1,21 eV. Le fait que les énergies d'activation du pic TL principal de K10 (100°C) soient plutôt voisines de 0,9 eV confirme que ces pièges sont différents de ceux impliqués dans le pic à 80°C de K04. Nous les avons précédemment associés à des pièges à trous. Les épaulements à 250 et 350°C du thermogramme de K10 sont produits par des niveaux de profondeur de l'ordre de 1,1 eV. Même si ces derniers sont qualitativement ressemblants à ceux de K04, ils résultent bien de pièges différents.

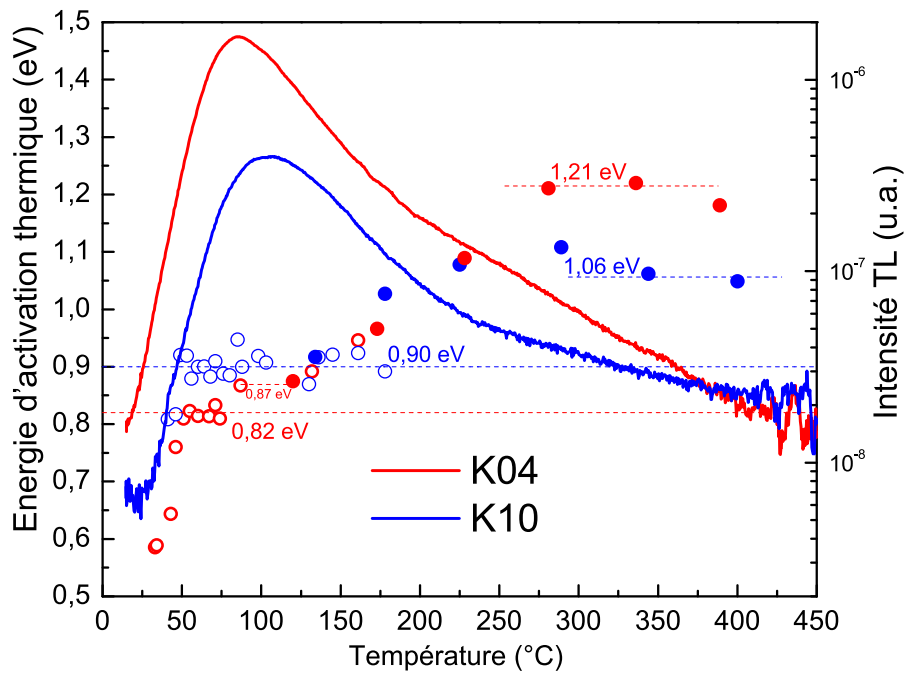


FIGURE 3.23 – Énergies d'activation déterminées pour les préformes K04 et K10 (échelle de gauche) et mise en relation avec les thermogrammes correspondants (échelle de droite). Les symboles ouverts sont associés aux valeurs tirées de la méthode dite T_{stop} et les symboles pleins aux mesures effectuées pour des T_{stop} espacées de 50°C. Pour les premiers, les températures utilisées pour la représentation sont T_{stop} . Les seconds sont placés aux températures maximales des pics TL intermédiaires (*c.f.* Figure 3.22).

Les profondeurs de pièges extraites pour les préformes de silice non dopée L02 et de silice dopée ytterbium K36 sont données sur la Figure 3.24. La réponse TL de la préforme non dopée étant très faible, les déterminations proposées pour L02 sont assez

incertaines et donc très dispersées. Les points associés au pic TL principal dessinent un nuage autour de 0,8–0,9 eV. Une telle dispersion paraît tout à fait acceptable. Elle est en fait importante s'agissant d'une grandeur impactant le système par le biais d'une dépendance exponentielle. Si, comme nous l'avons proposé plus haut, les émissions TL de L02 et K04 interviennent consécutivement au dépiégeage d'électrons depuis des défauts intrinsèques de la silice, il n'est pas étonnant de trouver des énergies (0,8 eV environ) et donc des états d'électrons piégés comparables pour les 2 compositions. Le pic TL principal de la préforme K36 est produit par des niveaux dont l'énergie d'activation est de 0,9 eV. Puisque K36 contient de l'ytterbium, les électrons y sont principalement piégés par les ions Yb^{3+} formant alors des ions Yb^{2+} thermiquement très stables, même au delà de 500°C (niveau localisé à proximité du milieu du gap [213]). Dans ces conditions, la TL est produite par le dépiégeage de trous depuis des états probablement identiques à ceux de K10 (également caractérisés par une énergie de 0,9, *c.f.* Figure 3.23). En l'absence d'aluminium (cas de L02 et K36 par rapport à leurs contre-parties co-dopées aluminium, K04 et K10) les niveaux de pièges profonds de L02 et K36 se resserrent autour de 1,14 eV (au lieu de 1,21 et 1,06 eV pour K04 et K10 respectivement).

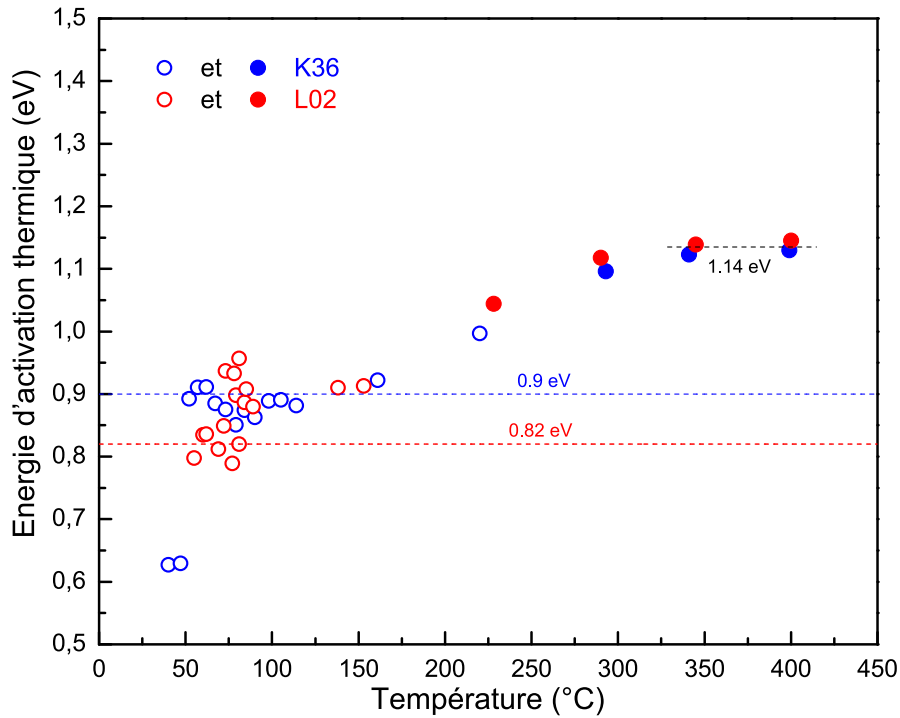


FIGURE 3.24 – Énergies d'activation déterminées pour les préformes L02 (silice non dopée) et K36 (silice dopée ytterbium). Les symboles ouverts sont associés aux valeurs tirées de la méthode dite T_{stop} et les symboles pleins aux mesures effectuées pour des T_{stop} espacées de 50°C. Pour les premiers, les températures utilisées pour la représentation sont T_{stop} . Les seconds sont placés aux températures maximales des pics TL intermédiaires (*c.f.* Figure 3.22).

3.2.2 La spectrophotométrie

Les spectrophotomètres du laboratoire ont été utilisés pour caractériser l'absorption des centres colorés se développant sous irradiation dans nos échantillons. L'étude a reposé sur la mesure de la transmission (résolue en longueur d'onde) de tranches de préformes d'épaisseur proche du millimètre. L'exploitation des données expérimentales été conduite suivant 2 voies complémentaires :

- *par la mesure de l'Attenuation Radio-Induite (RIA)* à 980 nm. Cet acronyme désigne les pertes induites par irradiation et exprimées en cm^{-1} ou en dB.m^{-1} . La RIA est égale à la différence entre les transmissions de l'échantillon mesurées après et avant irradiation, respectivement. Elle permet d'isoler les variations d'absorption imputables à l'effet des rayonnements ionisants. Cette analyse est la plus simple et donc la plus couramment réalisée à partir des mesures de transmission. Elle n'en demeure pas moins incontournable pour caractériser les centres colorés induits.
- *par le suivi de la guérison thermique.* Cette seconde analyse est bien plus originale que la précédente. Elle obéit à une procédure de mesures que nous avons proposé pour établir les corrélations nécessaires entre les centres colorés caractérisés par la RIA et les états piégés révélés par la TL. Nous suivons pour cela, pas à pas, le protocole suivant :
 - mesure de la transmission de l'échantillon de préforme étudié avant irradiation. Il faut noter que l'échantillon est préalablement recuit pour éliminer tous les défauts chargés formés pendant les phases de découpe et de polissage (tribo-électricité). A l'issue du recuit, une lecture TL permet de vérifier l'absence de luminescence thermo-stimulée et donc que les charges piégées ont été correctement relaxées avant la mesure de transmission.
 - irradiation de l'échantillon à la température ambiante, à une dose élevée (dépendant de sa composition) conduisant au développement d'une RIA importante
 - mesure de la transmission de l'échantillon irradié pour obtenir la RIA
 - première lecture TL partielle de la préforme irradiée, de la température ambiante jusqu'à $T_{stop} = 100^\circ\text{C}$.
 - mesure de la transmission au terme de cette lecture partielle, après avoir laissé refroidir l'échantillon jusqu'à la température ambiante. Cela permet d'obtenir la RIA après chauffage à 100°C .
 - seconde lecture TL partielle de l'ambiante à $T_{stop} = 150^\circ\text{C}$.
 - mesure de la transmission et donc de la RIA après chauffage à 150°C sur l'échantillon refroidi.
 - troisième lecture TL partielle de l'ambiante à $T_{stop} = 200^\circ\text{C}$.
 - Etc ...

Le chauffage à $T_{stop} = 100, 150, 200^\circ\text{C}$... induit le dépiégeage des charges et donc le blanchiment thermique progressif de la tranche de préforme. Les RIA obtenues pour les valeurs croissantes de T_{stop} sont ainsi de plus en plus faibles. Le protocole est poursuivi en répétant les mesures de RIA et les lectures TL partielles jusqu'à une valeur de T_{stop} où la transmission mesurée se confond avec celle obtenue avant irradiation (RIA négligeable). Cette valeur ultime de T_{stop} , qui amène au blanchiment thermique total, est fonction de la composition des échantillons. Elle est classiquement comprise entre 450 et 600°C pour les vitesses de chauffe utilisées (1 ou 2°C.s^{-1}). Le suivi d'une telle séquence de mesures permet de mettre en évidence la guérison thermique partielle de la préforme résultant du dépiégeage des charges dans chaque intervalle de 50°C . Par exemple, la variation

(diminution) de la RIA entre $T_{stop} = 250$ et 300°C résulte de la libération des porteurs ayant eu lieu dans cet intervalle. Puisque le chauffage jusqu'à 250°C a préalablement dépeuplé tous les pièges moins profonds, seuls les pièges instables entre 250 et 300°C sont vidés sous l'effet de la rampe appliquée, de la température ambiante jusqu'à 300°C . Il est finalement possible de suivre le taux de variation de la RIA dans chaque intervalle de 50°C , et ce à chaque longueur d'onde du spectre d'absorption. A une longueur d'onde donnée, le tracé de cette variation en fonction de la température (valeur centrale de l'intervalle de 50°C) forme des "pics de guérison thermique". Ces derniers étant établis sous l'effet d'une loi de chauffe identique à celle qui est appliquée en TL (loi linéaire, même vitesse de chauffe) leur position est directement comparable à celle des pics TL. On peut alors corréler les bandes d'absorption induite, généralement identifiables d'après leur position en longueur d'onde et leur largeur, aux pièges impliqués dans la TL.

3.2.2.1 Spectres d'absorption avant irradiation

Avant de discuter de la RIA et de la guérison thermique, nous commençons ici par commenter les spectres d'absorption des échantillons de préformes non irradiés. En dehors de ses pertes de fond, la silice non dopée (échantillon L02) ne présente pas de bande d'absorption remarquable avant irradiation. Il en est de même pour les préformes de silice dopées aluminium (K04 et K05). En fait, les seuls échantillons "vierges" présentant des bandes d'intérêt sont ceux qui contiennent de l'ytterbium (par exemple K10, K36 et M11). Les Figures 3.25 à 3.28 détaillent respectivement les spectres d'absorption obtenus :

- pour la Figure 3.25 : elle reprend la Figure 1.49a, les données ont été extraites et ajustées par nos soins d'après les bandes données par les auteurs. Ce travail fournit une référence de comparaison pour les spectres des figures 48 et 49
- pour la Figure 3.26 : de nos propres mesures sur l'échantillon alumino-silicate dopé ytterbium K10
- pour la Figure 3.27 : de nos propres mesures sur l'échantillon de silice dopé ytterbium K36
- pour la Figure 3.28 : de nos propres mesures sur l'échantillon alumino-silicate co-dopé ytterbium et cérium.

Comme cela a été présenté dans la partie 1.3.2.3 Le transfert de charge, Engholm *et al.* attribuent les bandes reproduites sur la Figure 1.49a aux bandes de transfert de charge des ions Yb^{3+} [136]. Les auteurs justifient cette corrélation de manière convaincante — dans un autre article [135] — par le fait que le spectre d'excitation de la luminescence de relaxation du transfert de charge (représenté sur la Figure 3.15) présente une allure remarquablement similaire à celui de cette absorption. Nos propres mesures révèlent la présence de bandes assez analogues sur les Figures 3.27 (K36) et 3.26 (K10). Le fait qu'elles ne le fassent que pour des échantillons co-dopés ytterbium renforce l'idée que ces bandes sont bien liées aux ions Yb^{3+} .

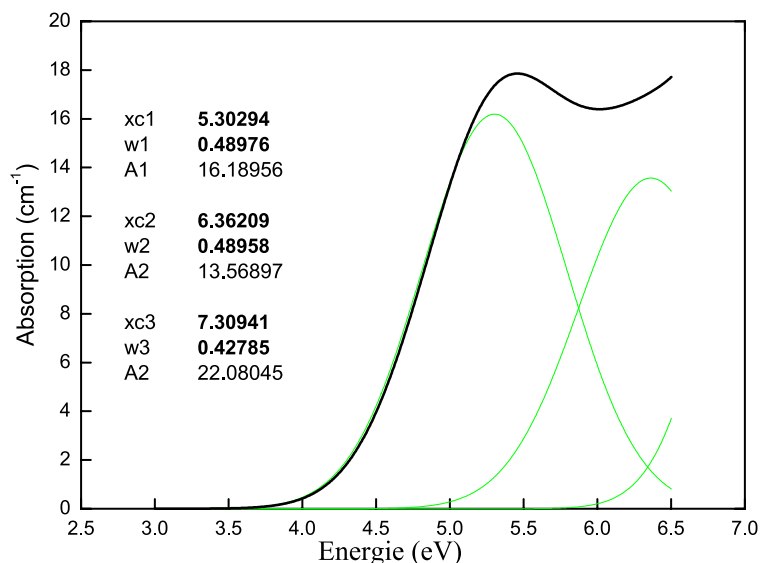


FIGURE 3.25 – Données d'absorption d'un verre alumino–silicate dopé ytterbium d'après Engholm *et al.* [136]. Les paramètres de la déconvolution gaussienne réalisée d'après les bandes présentées par ces auteurs sont indiquées sur la figure

Le spectre d'absorption de l'échantillon K10 non irradié présente, en plus des bandes bien connues liées aux transitions entre les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ des ions Yb^{3+} (1,27 et 1,33 eV), des bandes dans les domaines visible (2,3 et 3,2 eV) et UV (> 5 eV). Les absorptions à 2,3 et 3,2 eV peuvent être attribuées à des centres $AlOHC$ natifs. Ces positions en énergie, tout comme les largeurs à mi-hauteur indiquées sur la Figure 3.26, correspondent en effet très bien à ce qui est par ailleurs connu pour ces centres [85]. Le pic d'absorption dans l'UV peut quant à lui être ajusté avec les mêmes gaussiennes que celles proposées par Engholm et al. [136] (mêmes positions et largeurs à mi-hauteur). Bien qu'une bande supplémentaire à 4,69 eV (FWHM = 0,27 eV) soit en plus nécessaire pour décrire correctement nos données, nous pouvons associer ces bandes au transfert de charges des ions Yb^{3+} . La préforme dopée ytterbium K36, qui ne contient pas d'aluminium, présente elle aussi un maximum d'absorption dans l'UV (autour de 5,5 eV). La bande est moins large que celle de K10 et elle se comporte pas de composante supérieure à 6 eV. Son ajustement nécessite cependant l'utilisation de 2 gaussiennes à 5,25 eV (FWHM = 0,71 eV) et 5,77 eV (FWHM = 0,72 eV). Puisque ces bandes ne sont pas observées pour L02 (silice non dopée), elles ne peuvent là encore être associées qu'au transfert de charge des ions Yb^{3+} dans la matrice de silice "pure". La formation d'ions Yb^{2+} et d'états de trous piégés résultant de ce processus ne nécessite donc pas la présence d'aluminium. Comme en attestent les différences entre les bandes de transfert de charge des Figures 3.25 à 3.27, ces dernières sont malgré tout sensibles à la composition du verre.

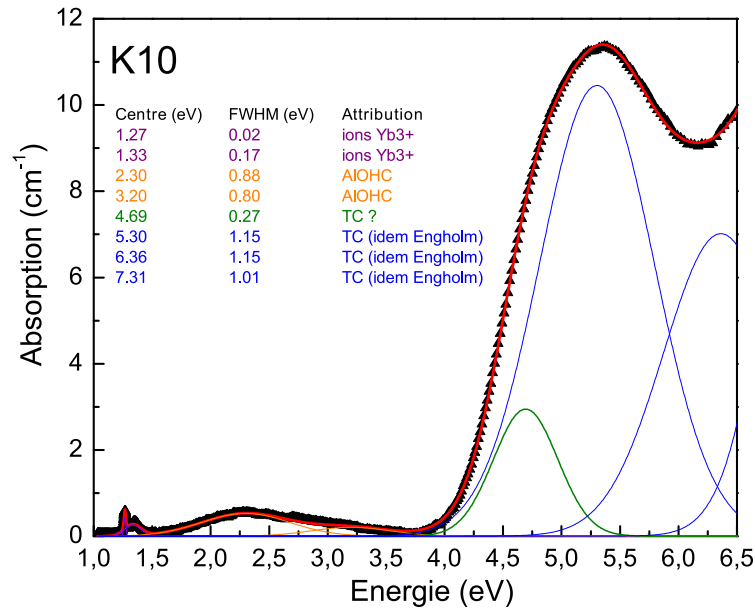


FIGURE 3.26 – Spectre d’absorption de l’échantillon K10 avant irradiation. Une déconvolution en bandes gaussiennes est proposée. Les paramètres de l’ajustement sont précisés sur la figure

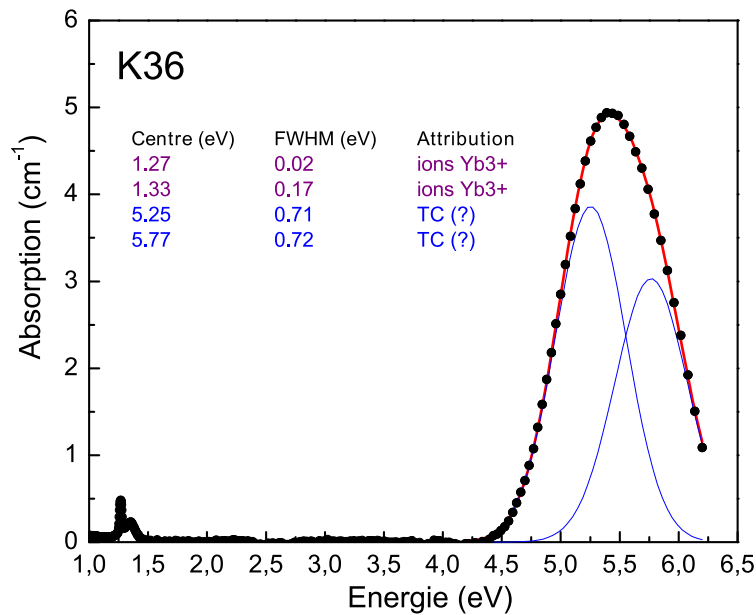


FIGURE 3.27 – Spectre d’absorption de l’échantillon K36 avant irradiation. Une déconvolution en bandes gaussiennes est proposée

Comme l’illustre la Figure 3.28 relative à la préforme M11 (alumino–silicate co–dopée ytterbium et cérium), la présence de cérium modifie l’absorption dans l’UV. Le spectre s’étend en fait jusque dans le domaine visible et il est dans ce cas dominé par les bandes des ions Ce^{3+} . La déconvolution gaussienne que nous proposons utilise les bandes tirées des spectres d’absorption de ces ions (dans les verres alumino–silicates) mesurés dans l’article d’Engholm *et al.* [101].

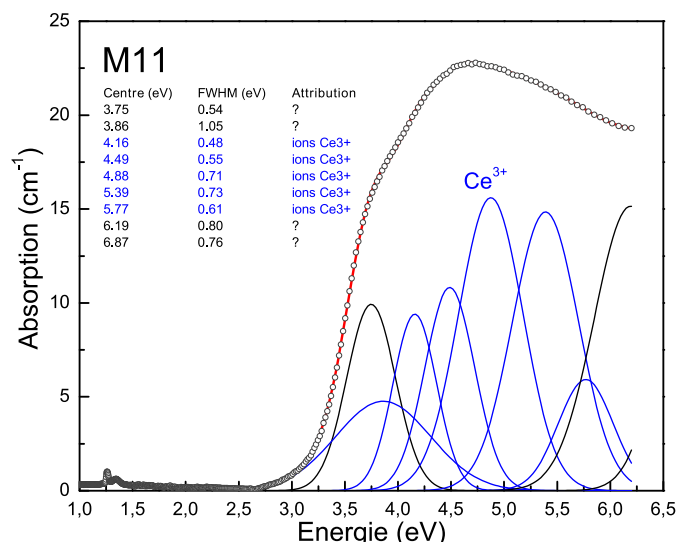


FIGURE 3.28 – Spectre d'absorption de l'échantillon M11 avant irradiation. Une déconvolution en bandes gaussiennes est proposée

3.2.2.2 Mesures de RIA

✧ RIA de la silice non dopée

La Figure 3.29 montre le spectre d'absorption radio-induite (RIA) d'un verre de silice commercial "Suprasil 311". Il est tiré d'une étude de Cannas *et al.* [214] et a été obtenu pour une forte dose d'irradiation (1 Grad). Nous en proposons une déconvolution en bandes gaussiennes respectant les centres indiqués par les auteurs (sauf pour la bande placée à 6,7 eV dans [214] que nous avons été obligés de séparer en 2 sous-bandes à 6,49 et 6,82 eV. C'est la bande à 6,82 eV qui est habituellement attribuée aux NBOHC [56]). L'irradiation ionisante produit 3 défauts majeurs : les NBOHC, les centres Si-E' et les lacunes d'oxygènes de type ODC(I). La création des centres NBOHC et Si-E' peut notamment se faire par paires, puisque ces types de défaut sont les 2 résultantes d'une radiolyse de la liaison unissant un atome d'oxygène à l'atome de silicium voisin. Ces 2 centres sont plutôt classés dans la famille des "centres à trous piégés" [211], mais l'interprétation que nous faisons de la génération de défauts par piégeage de charges libres s'accommode mal de cette catégorisation. Selon cette interprétation, l'irradiation génère des paires électron-trou dont le piégeage finit plutôt par produire des paires d'électrons et de trous piégés. Les critères de classification des défauts établis au regard de l'étude de leur structure électronique ne correspondent donc par forcément à ceux qui président à l'explication de leur génération par capture de porteurs.

La RIA d'un échantillon de préforme L02 est tracée sur la Figure 3.30. La dose délivrée pour cette mesure (920 krad) est bien plus faible que celle utilisée par Cannas *et al.*, ce qui explique que les niveaux de dégradation atteints sont largement inférieurs. On y retrouve les bandes associées aux NBOHC (4,8 eV [52, 62, 85, 214] et 6,82 [56]) et aux centres Si-E' (5,75 eV [52, 62, 85]). L'absorption par les ODC(I) autour de 7,6 eV ne peut être mesurée en raison de la limite de détection du spectrophotomètre utilisé qui est de 6,5 eV (190 nm).

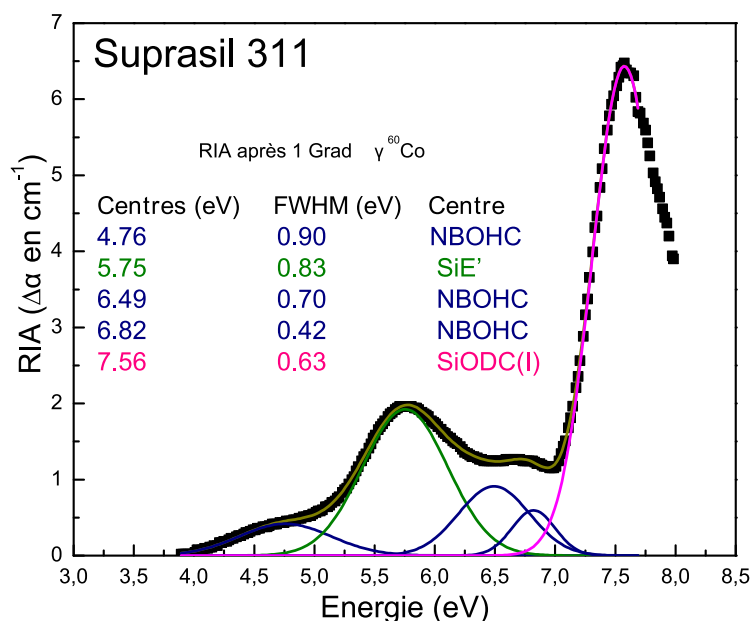


FIGURE 3.29 – RIA d'un verre de silice commercial "suprasil 311", d'après Canas *et al.* [214], et sa déconvolution gaussienne

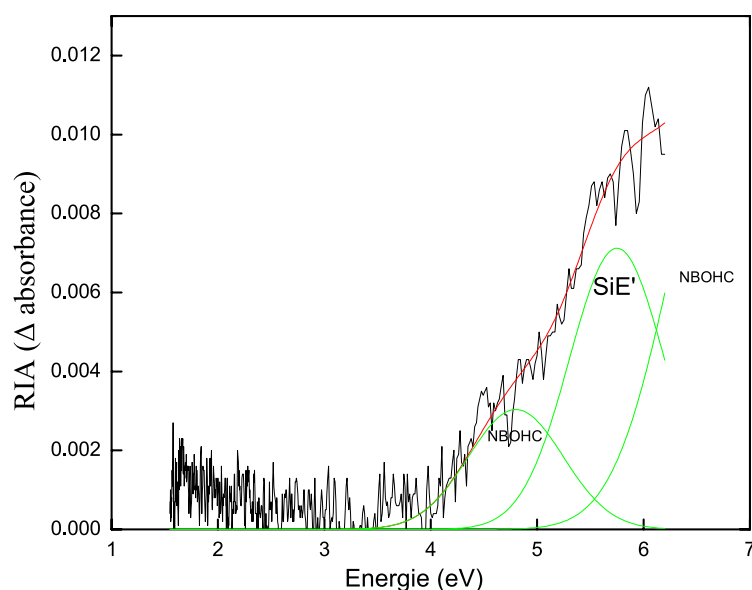


FIGURE 3.30 – RIA d'un échantillon de silice non dopée L02 et sa déconvolution gaussienne pour une dose de 920 krad

✧ Silice dopée ytterbium (de L02 à K36)

La RIA de la préforme K36, visible sur la Figure 3.31, révèle l'impact de l'introduction d'ytterbium sur le noircissement de la silice. L'allure de cette RIA est tout à fait conforme à celle rapportée par ailleurs sur des verres de composition analogue [154]. Nous présentons une déconvolution en bandes gaussiennes réalisée à partir :

- des bandes associées aux défauts intrinsèques de la silice (courbes bleues), choisies d'après des énergies et des largeurs identiques à celles utilisées pour la déconvolution de l'échantillon Suprasil 311 (Figure 3.29)
- des bandes attribuées aux ions Yb^{2+} par Saito [154] dans la silice (courbes vertes). L'irradiation conduit en effet à la réduction d'ions Yb^{3+} en Yb^{2+} . Ces bandes, similaires à celles observées par d'autres auteurs [135, 139, 150], sont au nombre de 5 et sont centrées en 3,41, 3,82, 4,12, 4,45 et 5,27 eV.

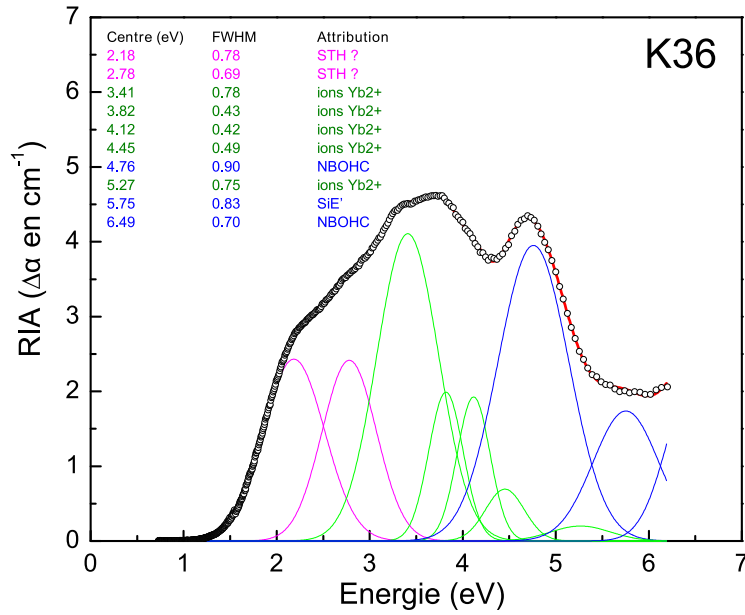


FIGURE 3.31 – RIA d'un échantillon de silice dopée ytterbium K36 et sa déconvolution gaussienne pour une dose de 920 krad

Une fois ces bandes fixées (en position et en largeur), le meilleur ajustement de la courbe expérimentale nécessite l'introduction de 2 gaussiennes supplémentaires à 2,18 et 2,78 eV (FWHM = 0,78 et 0,69 eV respectivement, courbes de couleur magenta). Les bandes proches de 2 eV sont souvent reliées à la présence des centres NBOHC (ce rapprochement est notamment effectué dans [154]). Ces derniers sont effectivement responsables d'une absorption autour de 2 et 4,8 eV [52], mais la bande à 2 eV est caractérisée par une faible largeur à mi-hauteur et une très faible force d'oscillateur (FWHM = 0,18 eV et $f = 4 \times 10^{-4}$ [52]). Cette dernière est plusieurs centaines de fois inférieure à celle qui caractérise les transitions à 4,8 eV [52, 62, 85] de sorte que les intensités optiques (les surfaces) des bandes à 2 et 4,8 eV devraient se trouver dans un même rapport. La largeur à mi-hauteur de la bande à 2,18 eV fournie par l'ajustement de la Figure 3.31 est 4 fois plus grande que la valeur attendue et, surtout, son intensité optique est à peine 2 fois plus petite que celle de la bande à 4,8 eV. En conclusion, il n'est pas pertinent d'attribuer l'origine de l'absorption voisine de 2 eV aux centres NBOHC. On trouve dans l'abondante littérature dédiée aux défauts de la silice d'autres origines possibles aux bandes à 2,18 et 2,78 eV. Il est par exemple établi que les centres POHC (trous piégés sur P_2O_5) sont responsables de bandes d'absorption à 2,2 et 2,5 eV [92], ou bien encore que l'absorption des centres AlOHC est en outre caractérisée par une bande centrée en 2,3 eV [52], voire en 2,5 eV [87]. Evidemment, aucune de ces possibilités n'est pertinente

pour la préforme K36 qui ne renferme ni phosphore ni aluminium. En fait, si les défauts recherchés ne sont pas liés à l'ytterbium, ils ne peuvent être que propres à la matrice de silice. Parmi les défauts intrinsèques, les seuls connus pour produire un couple de bandes d'absorption compatibles avec celles révélées par notre ajustement sont les trous auto-piégés ou "STH". Ces états localisés, formés spontanément par interaction du porteur avec les phonons sans recours à un défaut précurseur, sont en effet responsables de bandes d'absorption à 2,16 et 2,6 eV [67]. Cette éventualité est d'autant plus séduisante que les STH correspondent à des trous piégés, ce qui est cohérent avec le fait que, sous irradiation, des ions Yb^{3+} sont réduits dans une forme divalente accompagnée d'un trou piégé. Le principal argument s'opposant à l'attribution des bandes de couleur magenta (Figure 3.31) aux STH se rapporte à leur prétendue instabilité à la température ambiante.

✧ Silice dopée aluminium (passage de L02 à K05)

La RIA des préformes alumino-silicates telles que K04 ou K05 se distingue de celle des échantillons non dopés (L02) ou dopés ytterbium (K36) par un pic d'absorption dominant autour de 4 eV. C'est ce que montre la Figure 3.32 pour la préforme K05. Cette dernière, qui contient 4 fois moins d'aluminium que K04, lui a été préférée sur cette illustration de manière à ce que les bandes induites liées aux défauts autres que ceux de l'aluminium apparaissent encore distinctement. Les principaux centres colorés liés à l'aluminium sont les centres AlOHC et les centres $\text{Al-E}'$ [22-24]. Des travaux antérieurs ont permis de caractériser les premiers par deux bandes d'absorption à 2,3 et 3,2 eV ; les seconds ont été associés à une bande unique autour de 4,05 eV [85]. La déconvolution gaussienne proposée sur la Figure 3.32 confirme ces propositions : l'ajustement a bien nécessité d'introduire – entre autres – des bandes à 2,2, 3,2 et 4,05 eV (FWHM = 0,82, 0,98 et 1,11 eV respectivement). La prise en compte de cette dernière (4,05 eV), qui domine le spectre de RIA, est évidemment incontournable. Le fait qu'aucune de ces 3 bandes induites n'apparaisse dans la RIA de la silice non dopée (L02, Figure 3.30) permet de vérifier qu'elles sont bien introduites par l'aluminium. Les FWHM déterminées lors de l'ajustement sont en assez bon accord avec les valeurs trouvées par ailleurs (0,9 et 1 eV pour les bandes à 3,2 et 4,05 [85]). Il faut noter que l'ajout d'une bande centrée de manière optimale en 2,73 eV (FWHM = 0,63 eV) a été nécessaire pour rendre correctement compte des données expérimentales. Nous constatons qu'elle est en fait comparable à la seconde gaussienne utilisée pour la déconvolution de la RIA de K36 sur la Figure 3.31 (2,78 eV, FWHM = 0,69 eV, hypothétiquement attribuée à des centres STH).

Les autres bandes de déconvolution sont plus indubitablement associées à des défauts de la silice déjà formés l'échantillon L02 : NBOHC (4,8 et 6,8 eV, FWHM = 0,79 et 1,76 eV) et $\text{Si-E}'$ (5,48 eV, FWHM = 1,08 eV). S'il ne fait guère de doute que la "bosse" formée par la RIA aux alentours de 5,5 eV est bien due aux centres $\text{Si-E}'$ (l'un des défauts les plus formés sous irradiation), l'énergie centrale de la bande obtenue ici est sensiblement plus faible que les valeurs traditionnellement admises qui sont situées entre 5,7 et 5,8 eV [52, 62, 85]. Ce décalage vers les basses énergies pourrait indiquer qu'une bande est manquante entre 4,8 et 5,48 eV. Il pourrait s'agir de l'absorption des ODC(II) (5 à 5,15 eV, FWHM = 0,35-0,48 eV [56]), ou bien des centres $\text{Si-E}'\beta$ (5,41 eV, FWHM = 0,62 eV [62]). Pourtant, la largeur à mi-hauteur

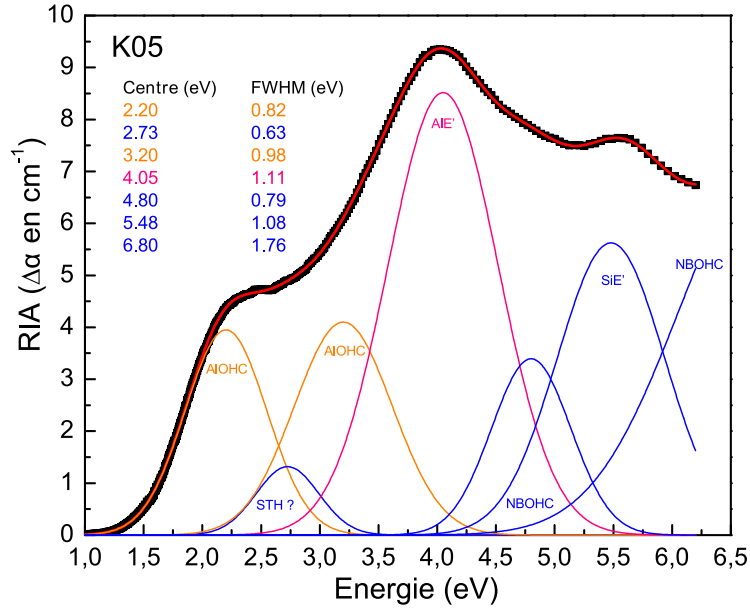


FIGURE 3.32 – RIA d'un échantillon de silice dopée aluminium K05 et sa déconvolution gaussienne pour une dose de 920 krad

de l'absorption à 5,48 eV fournie par notre ajustement est conforme à celle proposée dans les références [52, 62, 85] (de l'ordre de 1 eV). Puisque l'absorption par les défauts de type ODC(II) et Si-E' β n'a pas été mise en évidence dans l'échantillon de suprasil 311, ni dans L02 (Figures 3.29 et 3.30), nous n'avons pas jugé primordial de les intégrer à notre déconvolution. La seconde bande de NBOHC, centrée à 6,8 eV, peut paraître large (FWHM = 1,76 eV). Sa position et sa FWHM sont en fait identiques aux valeurs mises en évidence expérimentalement dans [62].

✧ Co-dopage aluminium de la silice dopée ytterbium (de K36 à K10)

La RIA typiquement obtenue sur une préforme alumino-silicate dopée ytterbium (K10 dans ce cas) est représentée sur la Figure 3.33. A priori, cette RIA doit au moins résulter du cumul de toutes les bandes d'absorption décrites précédemment de manière séparée pour les préformes ne contenant que de l'ytterbium et que de l'aluminium : bandes associées aux ions Yb²⁺ ainsi qu'aux centres STH, NBOHC, Si-E', AlOHC et Al-E' ... Tenter une déconvolution de la RIA avec un nombre aussi conséquent de bandes n'est pas chose aisée, et ce n'est probablement pas la voie la plus directe pour mettre en évidence l'influence de l'aluminium. Pour caractériser de manière claire les changements apportés par l'aluminium dans la silice dopée ytterbium (passage de K36 à K10), la Figure 3.33 propose une analyse pour le moins qualitative, mais informative. La RIA de la fibre K36 y a été superposée à celle de K10 après l'application d'une renormalisation visant à faire coïncider les deux maxima. La différence entre ces 2 courbes, matérialisée par le tracé bleu, révèle alors les apports de l'aluminium quant à la RIA (un apport négatif correspond évidemment à une réduction). Cette procédure n'a qu'une valeur qualitative car les préformes K36 et K10 ne contiennent pas la même concentration en ytterbium et la renormalisation appliquée à la RIA de K36 est arbitraire. Elle indique cependant que l'introduction d'aluminium réduit la densité de centres NBOHC (absorption

autour de 4,8 eV [52]) et Si-E' (5,8 eV [52, 62, 85]) formés sous irradiation au profit de la création de centres AlOHC (2,3 et 3,2 eV [85]). La production d'ions Yb^{2+} , dont l'absorption contribue principalement à la RIA entre 3 et 4,5 eV (voir Figure 3.31), n'est par construction pas affectée dans notre représentation, car cet intervalle d'énergie est aussi celui qui contient les maxima des 2 courbes de RIA forcées à coïncider. Autrement dit, les conclusions tirées de notre comparaison s'entendent pour des densités d'ions Yb^{2+} radio-induites comparables.

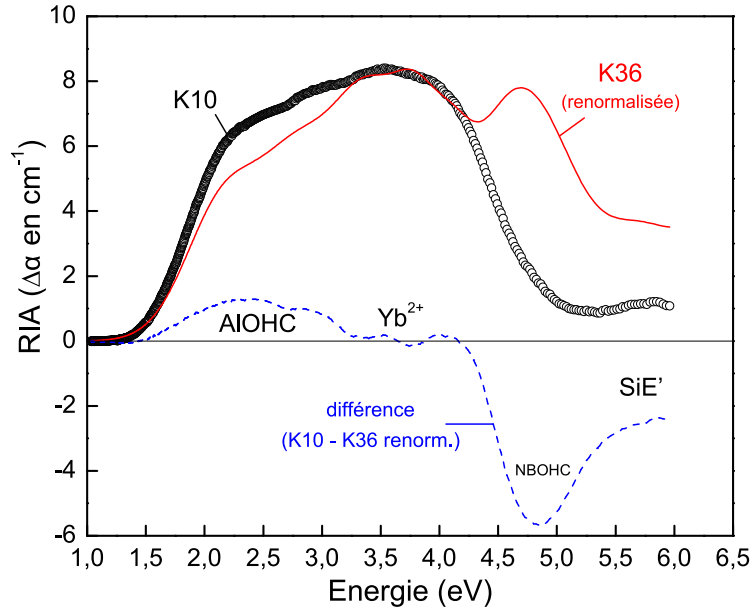


FIGURE 3.33 – RIA d'un échantillon de silice dopée aluminium et ytterbium K10. Comparaison avec la RIA de K36, ne contenant pas d'aluminium (courbe renormalisée par rapport au maximum de la RIA de K10), et différence entre ces courbes mettant en évidence les "apports" (au sens algébrique) de l'aluminium à production d'ions Yb^{2+} identique

✧ Silice dopée aluminium, ytterbium et cérium (M11)

La RIA de la préforme M11 (Figure 3.34) se différencie des précédentes par le fait qu'elle présente des valeurs négatives aux plus hautes énergies du spectre (> 4 eV). Cela ne peut s'interpréter que par le fait qu'une partie de ses centres optiquement actifs natifs disparaissent sous l'effet de l'irradiation. Il suffit donc de se référer au spectre d'absorption de la préforme M11 non irradiée (Figure 3.28) pour se remémorer que ce dernier est dominé par les transitions propres aux ions Ce^{3+} aux énergies supérieures à 3,5 eV. Par conséquent, la région de la Figure 3.34 concernée par une RIA négative traduit une disparition massive d'ions cérium trivalents sous irradiation ionisante. Aux basses énergies du spectre (< 4 eV) la RIA est positive. On retrouve alors le cas habituel où les centres colorés sont effectivement radio-induits. Au regard des énergies auxquelles se développent ces bandes de RIA positives (2,3 et 3,3 eV), ce sont les centres AlOHC qui, très probablement, y contribuent principalement. Nous ne proposons pas de déconvolution du spectre, car cette dernière devrait a priori impliquer en plus de toutes les bandes liées à la silice, l'aluminium et les ions ytterbium divalents, les bandes des ions cérium ... Cette profusion de

bandes de déconvolution ne servirait pas à la clarté du propos. Suite à l'analyse de l'émission TL de la préforme M11 (Figures 3.17 à 3.21) et à sa comparaison avec la TL émise par K10 et K04, nous avons conclu que les ions Ce^{3+} piégeaient une partie conséquente des électrons libres produits par l'irradiation (au moins autant que les ions Yb^{3+} déjà très efficaces dans ce rôle). La RIA de la Figure 3.34 s'explique à la lumière de cette conclusion, autant qu'elle la soutient. Le piégeage des électrons sur les ions Ce^{3+} conduit à la formation d'ions Ce^{2+} et cela suffit à expliquer la disparition des ions trivalents. Pourtant, cette disparition pourrait aussi être consécutive à un piégeage de trous et à la formation d'ions Ce^{4+} dont on sait que la valence est stable dans la silice. Cependant, les autres centres colorés formés de manière prépondérante sont des centres AlOHC. Le fait qu'il s'agisse d'états de trous piégés suggère que la disparition des ions Ce^{3+} se fait bien, en contrepartie, au profit d'état d'électrons piégés, c'est à dire de la formation de Ce^{2+} .

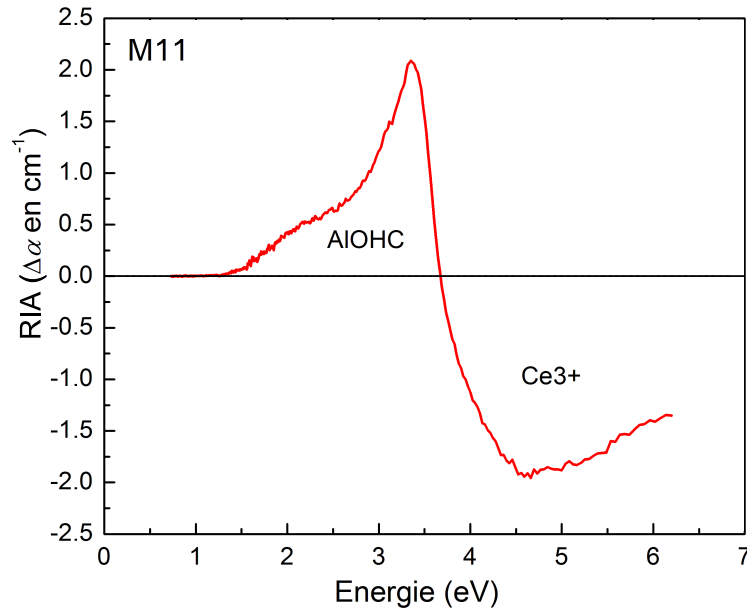


FIGURE 3.34 – RIA d'un échantillon de silice dopée aluminium, ytterbium et cérium M11

3.2.2.3 Application du protocole de guérison thermique

Le protocole suivi pour étudier la guérison thermique a déjà été décrit en détails dans ce qui précède. Après irradiation, l'échantillon a été soumis à des lectures TL partielles depuis la température ambiante jusqu'à des températures d'arrêt successives $T_{stop} = 50, 100, 150, \dots, 450^\circ\text{C}$. Entre chacune de ces acquisitions, la transmission de l'échantillon refroidi à la température ambiante a été mesurée afin d'établir la RIA atteinte à chaque T_{stop} et de suivre le blanchiment progressif du cœur de la préforme. Grâce à l'utilisation des mêmes vitesses de chauffe pour les lectures TL partielles (lors du protocole de guérison) et la mesure du thermogramme complet, les valeurs de T_{stop} sont directement comparables à l'échelle de température des courbes TL. Il est ainsi possible de mettre en évidence les corrélations entre pics de guérison et pics TL. La procédure a été appliquée à divers types d'échantillons. L'interprétation des résultats n'est pas toujours aisée, surtout lorsque les spectres de RIA répondent de nombreuses contributions comme c'est le cas

pour les verres co-dopés aluminium et ytterbium (comme K10) ou aluminium, ytterbium et cérium (comme M11). Nous discutons ci-dessous les cas les plus directement interprétables, fournis par des dopages simples : aluminium seul (K05) et ytterbium seul (K36).

✧ Blanchiment thermique de la silice dopée ytterbium (K36)

La Figure 3.35 montre les courbes de RIA d'un échantillon de préforme K36. On y retrouve la mesure effectuée après irradiation (identique à celle de la Figure 3.28) ainsi que les courbes déduites des transmission relevées à chaque température d'arrêt T_{stop} (valeurs indiquées sur les courbes). La vitesse de chauffe utilisée est de 2°C.s^{-1} . Le chauffage à des températures de plus en plus élevées conduit comme prévu à une baisse de la RIA. Le cœur de la préforme n'a pas été totalement blanchi à 450°C , mais la protocole a tout de même été interrompu à cette température en raison de la perte de précision des mesures – due aux faibles niveaux de RIA – dans le domaine UV du spectre ($> 5,5$ eV).

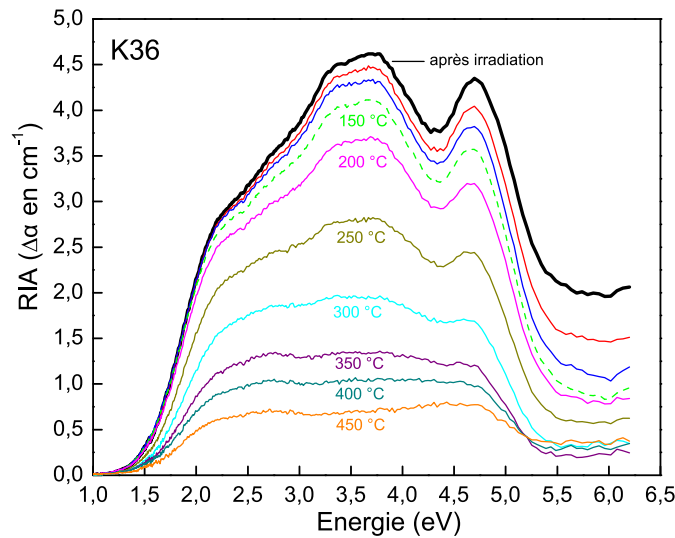


FIGURE 3.35 – RIA de l'échantillon de silice dopée ytterbium K36 après irradiation et aux différentes températures T_{stop} du protocole de guérison thermique. Les valeurs de T_{stop} sont indiquées sous les courbes

Pour exploiter les résultats au delà du simple constat de blanchiment, nous avons suivi la guérison à des énergies particulières choisies d'après les bandes révélées par la déconvolution de la Figure 3.28. Les énergies retenues correspondent aux centres des bandes d'absorption liées hypothétiquement aux STH (2,18 et 2,78 eV), aux ions Yb^{2+} (bande principale, 3,41 eV), ainsi qu'aux centres NBOHC (4,76 eV) et Si-E' (5,75 eV). Les valeurs de RIA à ces 5 énergies ont été tracées en fonction de T_{stop} sur la Figure 3.36 (les températures portées en abscisse ont été placées aux centres des intervalles de 50°C , elles correspondent donc à $T_{stop} - 25^{\circ}\text{C}$). La guérison semble globalement similaire à toutes les énergies, à l'exception de celle à 5,75 eV (Si-E') qui présente une allure particulière. L'objectif ultime de nos expériences étant de corréliser les défauts radio-induits révélés par la TL aux centres colorés identifiés par la RIA, il nous faut confronter les pics TL aux "pics de guérison thermique". Ces derniers sont naturellement fournis par les taux de RIA blanchie dans chaque

intervalle de 50°C. Ils peuvent être simplement obtenus par dérivation des courbes de la Figure 3.36.

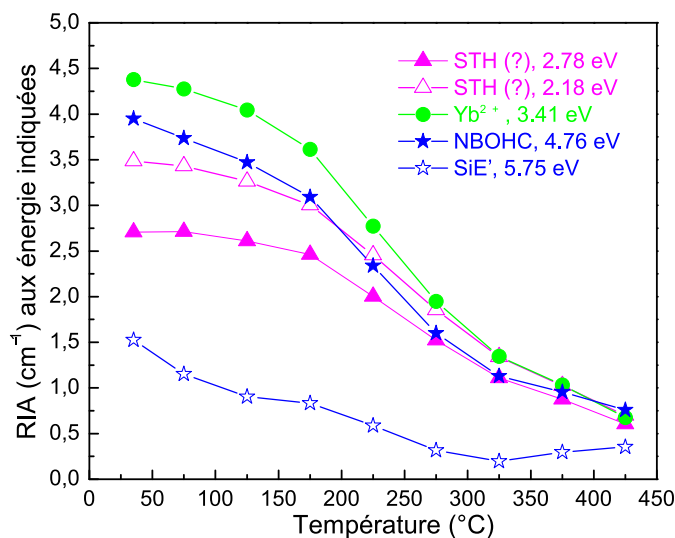


FIGURE 3.36 – Diminution (guérison) de la RIA de la préforme K36 en fonction de la température

Le résultat de cette opération est présenté sur la Figure 3.37 où il est comparé au thermogramme complet de la même préforme K36. Cette figure appelle 3 commentaires :

- la courbe TL de K36 est, comme celle des préformes du type de L02, K04, K05, et K10, caractérisée par un pic intense dominant le thermogramme à 80–100°C. Pour mieux faire ressortir ces "épaulements" (pics secondaires moins intenses), nous avons adopté une échelle logarithmique des intensités TL (échelle de droite)
- l'échelle mesurant les pics de guérison (échelle de gauche) a été exprimée en guérison relative de la RIA à l'énergie associée à la courbe. Par exemple, le maximum de la courbe verte (3,41 eV, ions Yb^{2+}) est obtenu à 225°C et il se situe aux alentours de 18 %. Cela signifie que 18 % de la RIA totale à 3,41 eV ont été blanchis entre 200 et 250°C.
- les taux de guérison portés en ordonnée correspondent à ceux réalisés dans chaque intervalle de 50°C. Ils devraient en toute rigueur être représentés par un histogramme utilisant des barres d'une largeur de 50°C. Pour des raisons de clarté lors de la superposition des courbes, l'utilisation de points centrés au milieu des intervalles de 50°C s'avère toutefois plus commode.

Dans la cas d'une silice dopée ytterbium, les centres E' induits par irradiation connaissent 2 pics de guérison : l'un à basse température et l'autre autour de 225°C. Le premier est clairement associé au pic TL principal à 75°C, mais on remarque que le second correspond également à un épaulement de la courbe TL. La disparition des centres E' résulte donc du vidage des pièges associés à ces pics. Puisque les centres E' sont des état de trous piégés [211], deux interprétations peuvent alors être avancées soit :

- les charges dépiégées sont des électrons qui se recombinent avec les centres E' ,
- ce sont les trous piégés formant les centres E' qui se dépiègent pour se recombinaison ensuite de manière radiative.

Ces processus conduisent bien tous les deux à la disparition des centres E' . Les relaxations qui en résultent dépendent du mécanisme ayant conduit à leur formation. Si les centres E' ont été formés par piégeage d'un trou sur des lacunes ODC(II) comme on le décrit traditionnellement [211], leur disparition se traduira par la re-formation de centres ODC(II) accompagnée de l'émission associée à 2,7 eV constitutive de la TL. Il est également envisageable que les centres E' aient été formés par paires avec des centres NBOHC par la rupture radio-induite d'une liaison Si-O entre un atome de silicium et un atome d'oxygène [74]. Dans ces cas, la relaxation résultant de la disparition des Si-E' pourrait impliquer la reformation de la liaison, ce qui s'accompagnerait nécessairement de la disparition simultanée de centres NBOHC.

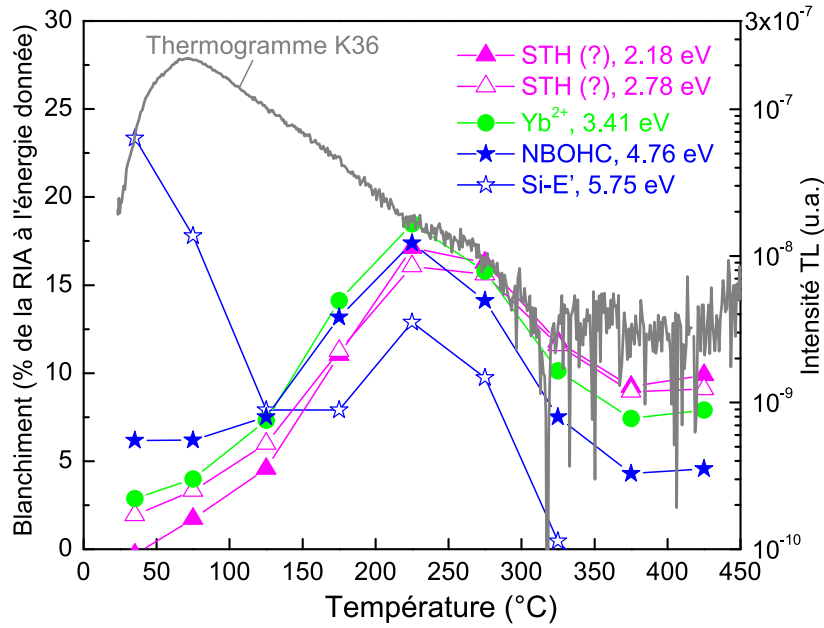


FIGURE 3.37 – Comparaison des pics de guérison thermique de la préforme K36 (échelle de gauche), obtenus par dérivation des courbes de la Figure 3.36, et du thermogramme mesuré pour le même échantillon (échelle de droite)

Le dépiégeage de trous doit notamment les conduire à se recombiner avec les ions Yb^{2+} formés sous irradiation. On s'attend donc à ce que la guérison des centres Si-E' par ce biais s'accompagne de la perte d'ions Yb^{2+} et donc de la guérison de l'absorption qui leur est associée. La Figure 3.37 indique que les disparitions des centres E' et des ions Yb^{2+} ne sont corrélées que pour le pic de blanchiment qu'ils partagent autour de 225°C. Nous en concluons que la guérison des centres E' à 70 et 225°C répond de processus différents. A basse température, elle pourrait résulter de leur recombinaison par capture d'un électron dépiégé lors de la lecture du pic TL principal (première interprétation). Elle découle au contraire du dépiégeage des trous autour de 225°C (seconde interprétation). Dans le schéma de représentation classique de la TL, disons que les centres Si-E' pourraient agir comme des centres de recombinaison à basse température et comme des pièges que l'on vide au delà de 150°C. L'analyse du thermogramme de K36 par la méthode de la montée initiale (Figure 3.24) indique que l'énergie d'activation thermique des états piégés impliqués dans la production de TL est de 0,9 eV pour le pic principal (75°C) et proche de 1 eV autour de 225°C. Les états de trous piégés constituant les centres

Si-E' sont donc très probablement situés à environ 1 eV au-dessus de la bande de valence. Les pièges à électrons impliqués dans la guérison à 75°C sont a priori localisés à 0,9 eV sous la bande de conduction. Notons qu'une ambiguïté reste à lever dans la mesure où ce dernier niveau avait plutôt été associé à des états de trous piégés précédemment (d'après la discussion des niveaux dans K36 et K10 et de l'émission TL de K10 dans le domaine visible). Le blanchiment thermique des bandes à 2,18, 2,78 et 4,76 eV (NBOHC), qui présente lui aussi un pic à 225°C, a lieu parallèlement à la libération des trous depuis les centres Si-E'. Une telle température de guérison remet en cause l'attribution des bandes à 2,18 et 2,78 eV aux centres STH, car ces derniers sont a priori reconnus pour leur instabilité thermique. Le fait que les NBOHC soient guéris en même temps que les centres Si-E' dans la région de ce pic peut se justifier en suggérant que le dépiégeage des trous conduit à la reformation de liaisons Si-O (les trous libérés se recombinant avec les ions Yb^{2+}).

✧ Blanchiment thermique de la silice dopée aluminium (K05)

Les Figures 3.38 et 3.39 ci-dessous sont équivalentes, pour un échantillon de pré-forme K05, aux Figures 3.35 et 3.37. La série des températures T_{stop} a de nouveau été interrompue à 450°C, le blanchiment y étant presque total. Nous avons suivi une démarche identique à celle proposée pour K36 en sélectionnant à nouveau 5 énergies et centres colorés d'intérêts sur le spectre de RIA et en traçant leurs pics de guérison thermique. Les énergies suivies sont ici : 2,3 et 3,2 eV (centres AlOHC), 4,05 eV (Al-E'), 4,8 eV (NBOHC) et 5,7 eV (Si-E').

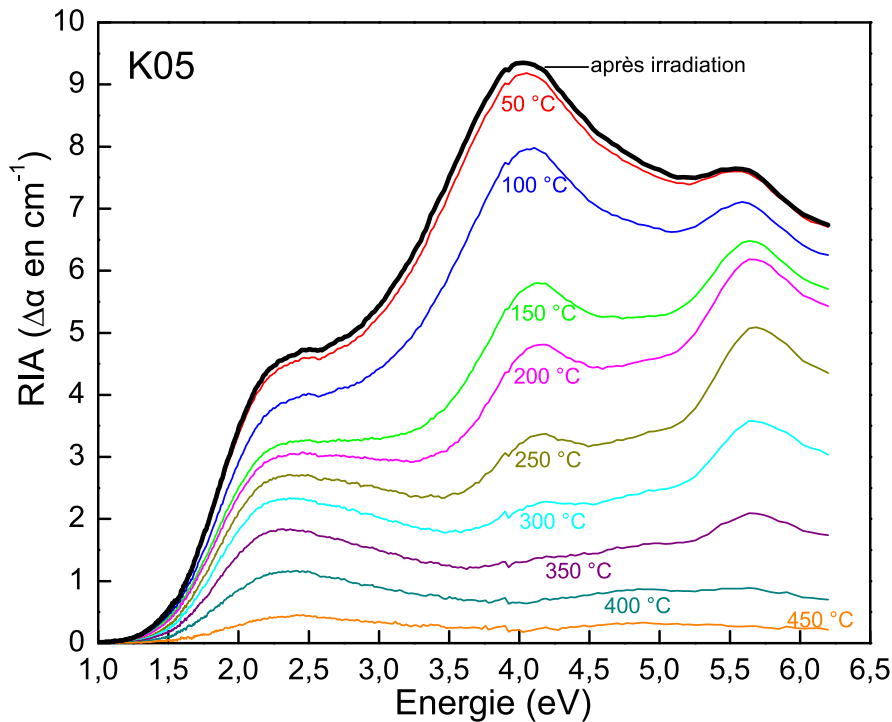


FIGURE 3.38 – RIA de l'échantillon de silice dopée aluminium K05 après irradiation et aux différentes températures T_{stop} du protocole de guérison thermique. Les valeurs de T_{stop} sont indiquées sous les courbes

La guérison de la RIA à 4,05 eV (centres Al–E') s'étale de manière monotone sur toute la gamme de température, de manière parallèle au thermogramme. Il n'en est pas de même pour les autres défauts attribués à l'aluminium (AlOHC). Lors de l'analyse spectrale de la TL (Figures 3.9), nous avons indiqué que l'émission visible (bande large composite à 2,94 eV) de ce type d'échantillons était nécessairement produite par les centres liés à l'aluminium et qu'elle suffisait à rendre compte de la courbe TL dans son ensemble. Il semble donc que cette émission visible soit relative à la guérison des centres Al–E'. Si l'on admet que les centres Al–E' et AlOHC correspondent respectivement à des états d'électrons et de trous piégés [89,211], les courbes de guérison thermique de la Figure 3.39 peuvent s'expliquer de manière assez cohérente sur la base des éléments suivants :

- la guérison des centres Al–E' est liée au dépiégeage des électrons les ayant formés sous irradiation. D'après la méthode de la montée initiale appliquée à K04 (similaire à K05 mais contenant une concentration en aluminium 4 fois plus élevée), l'énergie d'activation des pièges produisant le pic TL principal a été estimée à 0,82 eV (Figure 3.23). On peut donc raisonnablement supposer que les états électroniques formant les centres Al–E' se situent en moyenne à 0,82 eV sous la bande de conduction
- les électrons libérés lors de ce dépiégeage peuvent se recombiner avec des centres à trous tels que les AlOHC et les Si–E', expliquant ainsi que ces défauts présentent un pic de guérison à 75°C coïncidant avec celui des centres Al–E'
- la disparition des centres Si–E' pourrait déboucher, pour une part, sur la reformation de lacunes d'oxygènes ODC(II). Cela expliquerait la présence de la bande d'émission de ces lacunes dans le spectre TL visible des préformes alumino–silicates étudiées ici (Figure 3.8). Elle pourrait conduire, pour une autre part, à la reformation de liaisons Si–O. Cela expliquerait le pic de guérison des NBOHC également présent à 75°C
- en l'absence de tout autre mécanisme que le dépiégeage des électrons depuis les centres Al–E', les pics de guérison thermiques "conjointes" observés à 75°C devraient retomber à zéro au delà de 100–150°C, au terme du vidage complet du niveau de piège lié aux centres Al–E', il n'en est rien
- vers 125°C, le second pic de guérison thermique des centres Si–E' commence à s'élever (il est ici maximal entre 250 et 300°C). Comme nous l'avons déduit de la Figure 3.37 pour K36, ce pic est très probablement consécutif à la libération des trous ayant formé ces centres sous irradiation
- les trous libérés depuis les centres Si–E' peuvent être investis dans la production de nouveaux centres AlOHC et de leur pendants, les centres Al–E' (leur production par paires est mise en évidence dans la référence [85]. Elle peut être considérée comme le pendant du mécanisme de création des paires de défauts NBOHC – Si–E'). La similarité des courbes de guérison liées aux centres Al–E' et NBOHC (Figure 3.39) peut également faire germer l'idée d'un mécanisme alternatif : la formation de paires NBOHC – Al–E'. Les centres Al–E' étant instables à ces températures bien supérieures à 75°C, ils se relaxent instantanément de sorte que

leur guérison et l'émission TL qu'ils produisent forme un épaulement déterminé par le pic d'émission de trous depuis les états Si–E'

- si ce mécanisme opère effectivement, c'est manifestement le dépiégeage de trous depuis les états Si–E' qui est responsable de la "queue" de la courbe TL à haute température. Les énergies d'activation thermiques de la Figure 3.23 situent le niveau correspondant entre 1,1 eV (à 225°C) et 1,2 eV (à 275°C). Ces énergies sont un peu plus élevées que celle proposée pour K36, soit 1 eV à 225°C (Figure 3.24). Cette différence s'explique probablement par un effet de composition. Elle est en tout cas parfaitement cohérente avec le fait que le pic de guérison des centres pic Si–E' apparaît ici à une température plus élevée que pour K36 (275°C contre 225°C environ).
- la guérison des centres AlOHC monte vers un nouveau pic atteint aux alentours de 400°C. Cette montée, tout comme et le pic formé, n'est pas sans rappeler la forme de la courbe TL de la préforme K10 (alumino–silicate dopée ytterbium) reconstruite par intégration spectrale des bandes d'émission TL résultant de la recombinaisons de trous avec des ions Yb^{2+} (Figure 3.16). Cette similarité permet de postuler que le pic de guérison des centres AlOHC à 400°C correspond probablement à la libération des trous les constituant. Ce sont ainsi les trous libérés depuis les AlOHC qui se recombineraient avec les ions Yb^{2+} pour produire la TL dans l'IR. Cette vision est d'autant plus plausible qu'il a été montré que les centres AlOHC jouaient un rôle primordial dans le RN des fibres dopées ytterbium [78]. La méthode de la montée initiale appliquée à la préforme K10 donne une énergie d'activation de 1,06 eV pour les niveaux produisant la TL entre 350 et 400°C (Figure 3.23). Comme la "queue" du thermogramme de K10 due à l'émission TL reconstruite (Figure 3.16), il est pertinent d'associer cette énergie d'activation aux centres à trous qui émettent les porteurs se recombinant avec les ions Yb^{2+} , et donc probablement aux AlOHC. Notons que le pic TL produits par cette relaxation supposée des AlOHC est situé à une température un peu plus basse pour K10 (350°C, *cf.* Figure 3.16) que le pic de guérison thermique de la Figure 3.39 (400°C). L'énergie d'activation des AlOHC est donc sans doute un peu supérieure dans la préforme K05. Cela s'accorde aux énergies d'activation évaluées par d'autres méthodes pour la relaxation du PN (lié aussi au dépiégeage des AlOHC), à savoir 1,3 eV [189] et 1,26–1,50 eV [190].

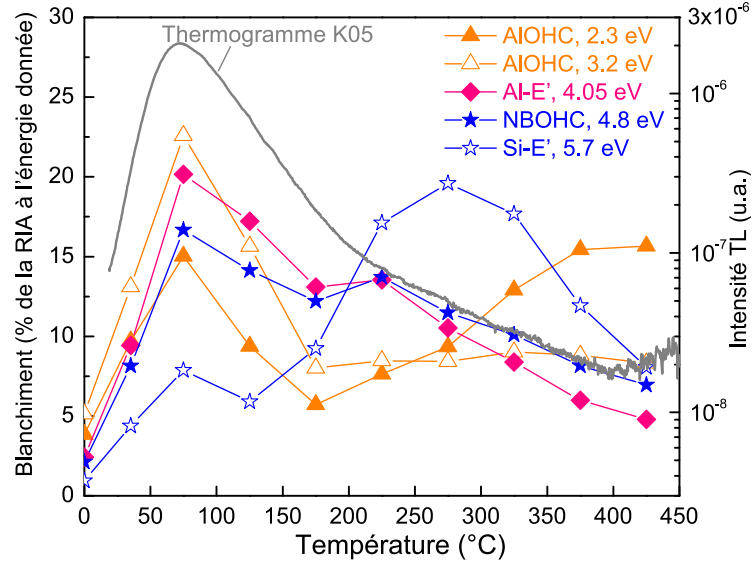


FIGURE 3.39 – Comparaison des pics de guérison thermique de la préforme K05 (échelle de gauche) et du thermogramme mesuré pour le même échantillon (échelle de droite)

Bien entendu les mécanismes que nous venons de déduire des expériences de guérison thermique ne sont que des propositions destinées à être discutées et confirmées. Il faut par ailleurs reconnaître qu'il est délicat de traiter de la guérison d'un centre en particulier sans en isoler correctement la contribution dans les spectres de RIA. Nous avons suivi ici l'énergie centrale de bandes attribuées à différents défauts sur la courbe de RIA totale, mais plusieurs bandes d'absorption induite contribuent généralement en une énergie donnée. Une technique a priori plus précise consiste à mener une déconvolution des spectres de RIA obtenus à chaque température d'arrêt T_{stop} sur la base d'un jeu de bandes fixe attribuées à des défauts identifiés. Le suivi de l'intensité optique de chaque bande permet alors, en principe, de suivre la guérison de chaque défaut isolément. Nous avons procédé à de nombreuses tentatives dans ce sens. L'exercice se révèle en fait extrêmement compliqué car l'évolution des intensités optiques de chaque bande avec la température d'arrêt dépend fortement du nombre de bandes retenues et de la largeur des bandes voisines ... Les résultats le plus pertinents que nous avons pu produire ne montrent finalement pas de différences majeures avec les pics de guérison établis d'après la RIA totale. On peut en fait prétendre que les pics de guérison thermique des Figures 3.37 et 3.39 sont qualitativement corrects.

3.2.2.4 Conclusion sur les analyses "matériau"

Les études menées jusqu'à présent ont permis de proposer des mécanismes de génération/guérison des défauts en conditions de RN. Les résultats croisés fournis par les techniques de TL, notamment celle résolue en longueur d'onde, de spectrophotométrie (absorption native et RIA), et leur couplage dans les expériences de guérison thermique ont permis de dégager des interprétations essentiellement cohérentes entre elles. Cette cohérence est un élément nécessaire pour étayer les mécanismes proposés. Ces mécanismes seront mis à profit pour concevoir un modèle rendant compte du RN et même, une fois complété des mécanismes démontrés pour le PN, de l'utilisation en conditions de PRN.

3.2.3 Etude des défauts par RPE

Dans un premier temps nous allons rappeler quelques généralités concernant la RPE en donnant des précisions spécifiques sur nos mesures.

3.2.3.1 Détails expérimentaux

Pour analyser les défauts à température ambiante nous avons travaillé avec deux puissances micro-ondes différentes 1 mW (analyse globale des défauts) et 5 μ W (mesure des centres E' quiaturent à faible puissance). Afin de comparer les spectres de divers échantillons entre eux, nous avons normalisé le signal au gain et au volume de cœur de l'échantillon. Différents types d'irradiation ont été utilisés, des rayons γ et des rayons X, ces rayonnements diffèrent dans leur pouvoir de pénétration, en effet nos rayons X sont peu pénétrants alors que les rayons γ le sont beaucoup plus (ils traversent l'échantillon). Les rayons X du laboratoire déposent leur énergie dans les cent premiers microns de l'échantillon alors que les rayons γ permettent d'avoir un dépôt d'énergie uniforme sur la profondeur de l'échantillon. Cette différence de pouvoir de pénétration est notable pour des échantillons "massifs", elle demeure non négligeable dans le cas d'une poudre de fibre optique. Même si cette dernière est mélangée au cours de l'irradiation, le dépôt de dose ne sera pas uniforme et homogène dans la poudre irradiée aux rayons X. Ces irradiations étant réalisées à Nice pour les rayons X et à proximité de Palaiseau pour les rayons γ , l'intervalle de temps entre irradiation et lecture est différent, il en résulte un "fading thermique", donc une baisse d'intensité du signal plus importante pour les rayons X que pour les rayons γ .

Pour faciliter l'attribution des différentes composantes correspondantes aux défauts répertoriés dans la littérature, nous avons réalisé des recuits isochrones. Ces derniers ont été effectués à l'aide d'un four résistif dans lequel les échantillons sont disposés durant 10 min pour des températures allant de l'ambiante (25°C) à plus de 500°C. De plus pour observer le spectre caractéristique en RPE des ions Yb^{3+} , des mesures à basse température (4 K) ont été réalisées.

3.2.3.2 Étude des défauts

Les fibres optiques sont composées majoritairement de silicium, et présentent nativement un certain nombre de centres précurseurs de défauts radio-induits que l'on observe en RPE. Ces défauts ont été présentés dans la partie "La silice amorphe et ses défauts intrinsèques". Nous allons étudier dans un premier temps la silice seule en l'absence de tout autre dopant (échantillon L02). Sur la Figure 3.40 sont représentés un spectre du tube de RPE (bruit de la mesure) et les spectres de L02 irradié à deux doses différentes (30 et 600 krad(SiO_2)) avec des rayons γ , ils se superposent parfaitement malgré la différence notable de dose et l'intervalle de temps séparant les deux mesures (le débit de dose étant le même pour les deux irradiations). Les défauts facilement identifiables sur cette figure sont les centres $Si-E'_\gamma$ dont le signal isotrope est à $g = 2,000$. Sur la Figure 3.40 est présente une autre composante à $g = 1,993$ qui ne peut être attribuée directement, en effet elle pourrait correspondre à la composante g_1 des signaux de type NBOHC ou POR qui ont des composantes proches. D'après les mesures effectuées en spectrophotométrie et la déconvolution du spectre de RIA de L02 (Figure 3.30), nous attribuons ce signal à la composante g_1 des NBOHC. La composante g_2 n'est pas observable car elle est masquée par le centre E' .

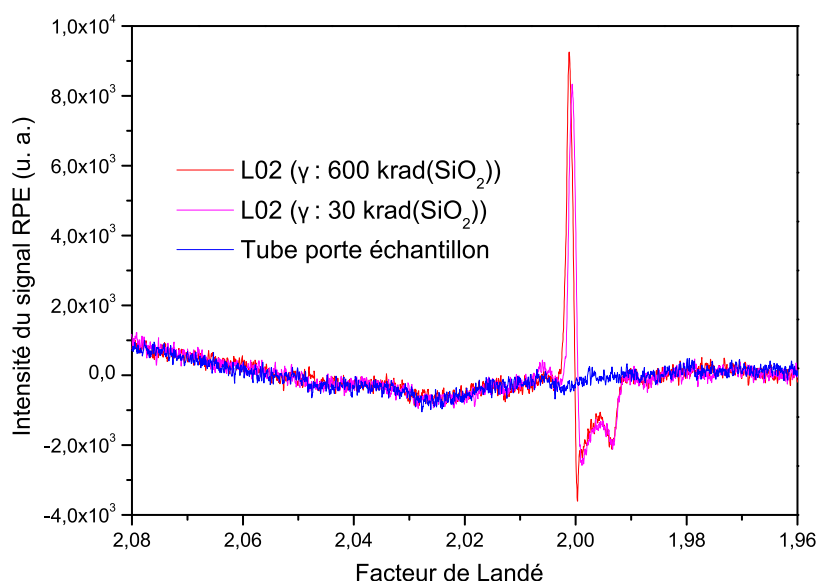


FIGURE 3.40 – Spectres RPE de l'échantillon L02 pour deux irradiations γ de 30 et 600 krad(SiO_2)

Sur la Figure 3.41 sont superposés les signaux RPE des échantillons L02 (silice pure) et K05 (alumino-silicate) irradiés à 600 krad(SiO_2). Sur le spectre de K05 nous retrouvons le signal à $g = 2,000$ correspondant aux centres E' . Ce signal est beaucoup plus intense dans l'échantillon contenant de l'aluminium que dans celui avec seulement de la silice. Par ailleurs, nous observons un nouveau signal constitué de composantes hyperfines qui correspond aux centres AlOHC dont la constante de couplage hyperfin vaut $A = 10,0$ Gauss [83]. Cependant les composantes précédemment observées dans la silice (NBOHC) ne semblent pas être présentes pour l'échantillon K05, mais elles peuvent néanmoins être dissimulées par les composantes plus intenses liées aux AlOHC .

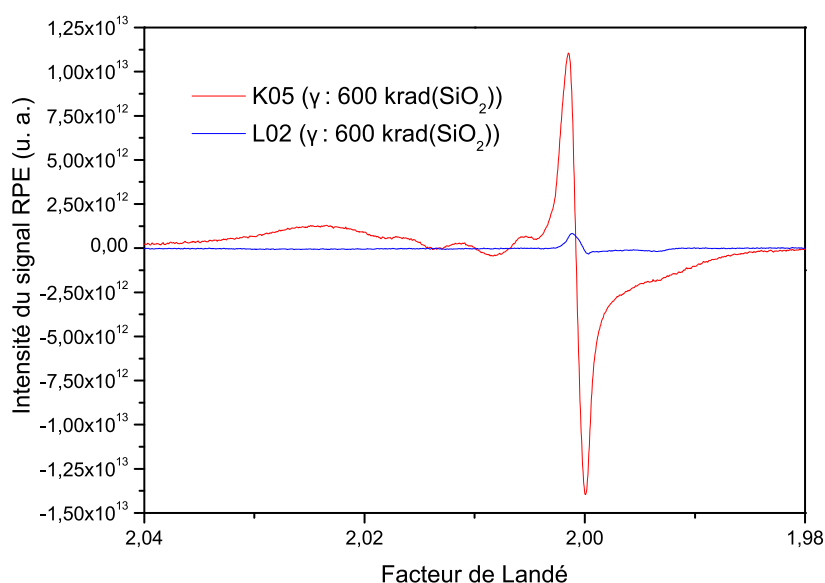


FIGURE 3.41 – Comparaison des spectres RPE des échantillons L02 et K05 irradiés à 600 krad(SiO_2) avec des rayons γ

Après irradiation à 600 krad avec des γ , pour identifier plus précisément les défauts en présence nous avons réalisé une série de mesures de recuits sur K05 et K10, le résultat complet est présenté dans l'Annexe 3 : Spectres de recuits en RPE avec respectivement les Figures A.6 et A.7. Une version épurée des mesures après recuit est présentée sur la Figure 3.42. Sur la Figure 3.42a nous constatons la présence d'une composante centrée à $g = 2,006$ dont l'intensité varie différemment des autres composantes dues aux AIOHC, ce sont des NBOHC (g_2). Sur la Figure 3.42b, pour K10 cette composante est toujours présente et la composante attribué au g_1 des NBOHC est à nouveau observable ce qui conforte notre attribution de ces composantes aux NBOHC.

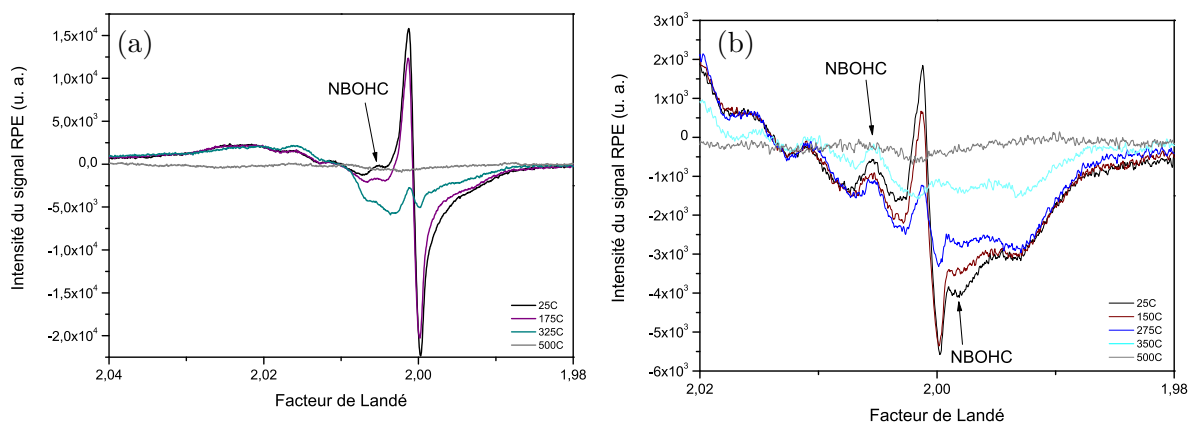


FIGURE 3.42 – Spectres RPE de recuits sur l'échantillon K05 (a) et K10 (b) après irradiation aux ratons γ à 600 krad(SiO_2)

Maintenant que nous avons présenté les défauts liés à la matrice, étudions l'impact de l'insertion d'une TR : l'ytterbium. Nous avons commencé par comparer les effets de la dose sur un échantillon aluminosilicate dopé ytterbium : K10, le résultat est présenté sur la Figure 3.43. Dans le cas d'une faible dose (30 krad(SiO_2)), les AIOHC sont difficilement discernables, alors que pour une irradiation à forte dose (600 krad(SiO_2)) les diverses composantes hyperfines de ce défaut sont beaucoup mieux définies. Ainsi l'augmentation de la dose conduit, contrairement à L02, à une élévation significative du nombre de centres E' mais aussi à un accroissement de la quantité de défauts de type AIOHC.

Or le sujet de cette thèse est centré sur l'étude des FDY, nous avons donc réalisé une comparaison entre une poudre issue de fibres broyées et une préforme ayant conduit à la production de cette même fibre (Figure 3.44). Deux faits sont à noter concernant cette comparaison.

D'une part l'échantillon de préforme K10 est une frite, c'est à dire, une tranche de préforme dont seul le centre et l'environnement proche ont été prélevés. Cet échantillon contient majoritairement le cœur de la préforme et une faible quantité de gaine (tube substrat). Alors que l'échantillon de fibre broyée correspond à plusieurs mètres de fibre dont nous avons retiré la gaine polymère avant de la broyer sous forme de poudre. Ce dernier contient l'ensemble de la structure de la fibre, c'est à dire beaucoup plus de gaine que de cœur.

D'autre part en ce qui concerne les irradiations, l'échantillon de préforme a été irradié à une dose de 60 krad(SiO_2) avec des γ , alors que la poudre de fibre a été irradiée avec les rayons X du laboratoire à une dose de 11 Mrad(SiO_2).

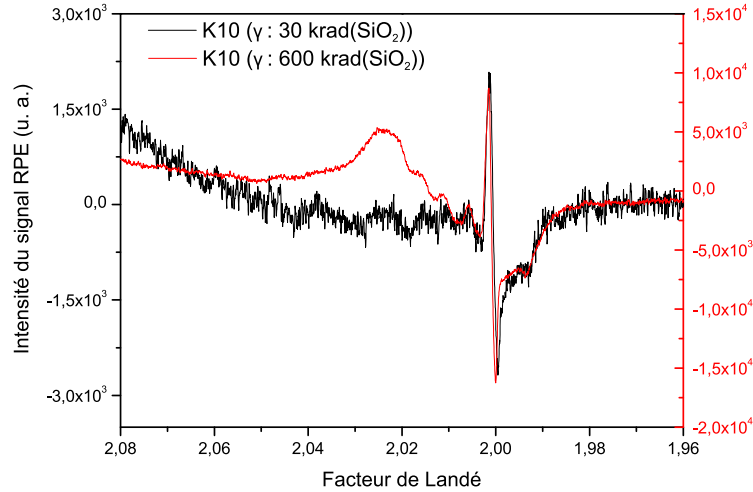


FIGURE 3.43 – Spectres RPE de l'échantillon K10 pour deux irradiations γ de 30 et 600 krad(SiO_2)

Les défauts observés dans les deux échantillons de K10 sont les mêmes (centre E', AlOHC et NBOHC) mais dans des proportions différentes. Des centres AlOHC en plus grande quantité dans le cas de la préforme que de la fibre sont vraisemblablement dus à la présence d'un plus gros volume de cœur. Une résonance supplémentaire apparaît sous la forme d'un doublet espacé de 7,4 mT dans le cas de la fibre, c'est le centre H(I) [72, 73] qui est reporté dans l'insert de la Figure 3.44. Cette différence majeure entre les deux spectres est liée au fait que les fibres ont été broyées et par conséquent de nombreuses liaisons ont été rompues. Or la silice a une grande affinité pour l'eau d'où la formation des liaisons Si–H dont la présence est révélée par ce doublet.

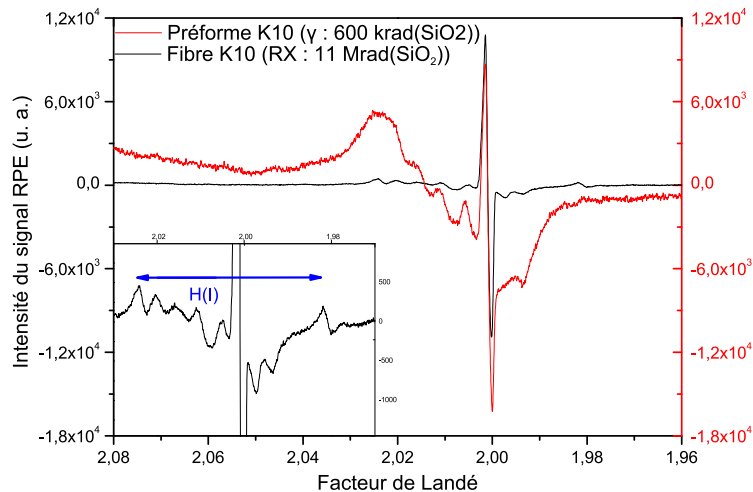


FIGURE 3.44 – Comparaison des spectres RPE de l'échantillon K10 sous forme de fibre et de préforme

Nous avons observé un échantillon aluminosilicate dopé ytterbium, étudions maintenant quels sont les effets liés aux variations de concentration en aluminium ou en ytterbium. Nous avons choisi 5 échantillons présentés sur la Figure 3.45. Les échantillons K14, L21 et K15 présentés sur la Figure 3.45a ont la même teneur en aluminium mais

présentent un gradient de concentration en ytterbium (depuis K14 le moins concentré à K15 le plus concentré). Les 2 autres échantillons K12 et K10, avec K15 (Figure 3.45b) possèdent une concentration en ytterbium proche mais un gradient de concentration en aluminium (depuis K12 (0,15 % massique) à K15 (3,31 % massique)). Pour plus de détails sur les concentrations, voir Figure 2.5. Les 5 échantillons ont été irradiés avec des γ à une dose de 600 krad(SiO_2), le temps de relaxation des défauts avant l'analyse RPE reste sensiblement le même entre les divers échantillons.

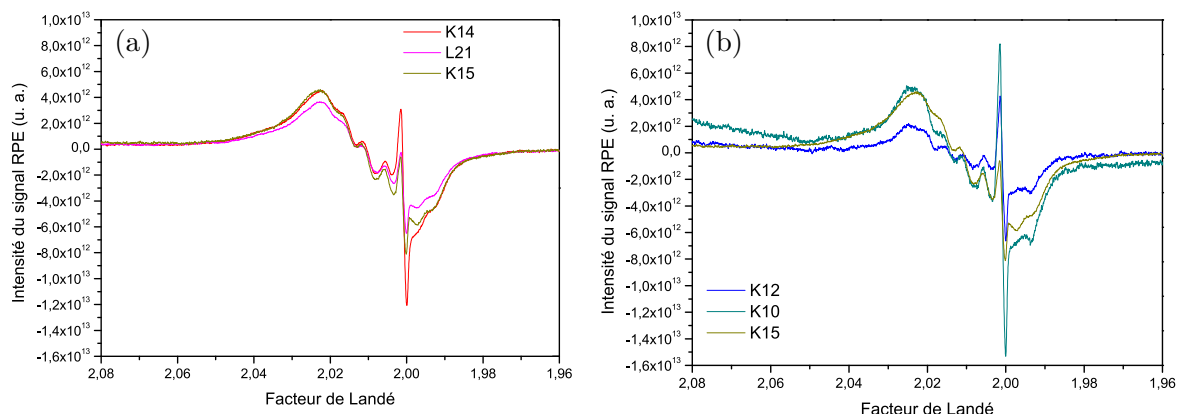


FIGURE 3.45 – Spectres RPE pour un gradient de concentration en ytterbium (a) et pour un gradient de concentration en aluminium (b) pour des échantillons aluminosilicates dopés ytterbium normalisés au volume de leur cœur

La modification du dopage en ytterbium ne semble pas affecter le nombre de centres ALOHC contrairement aux centres Si-E' dont le nombre diminue avec une augmentation de la teneur en TR. Pour la préforme K10 l'intensité sur le spectre des centres ALOHC est plus importante que celle des centres E', la présence de la TR en est la cause. Une observation contraire a été effectuée dans le cas de K05 qui ne contient que de l'aluminium et pas de TR. Donc la présence de la TR dans nos échantillons conduit à une réduction du nombre de centres E'.

Ce constat est cohérent, car l'ytterbium et les centres E' sont en compétition pour l'utilisation des électrons, le premier au travers du transfert de charge et les seconds par recombinaison avec les centres E'. Par conséquent en augmentant la concentration de la TR le nombre de centres E' formés diminue. Ce résultat est en accord avec d'autres études sur le dopage avec d'autres TR. Ce phénomène a également été mis en évidence dans des verres alumino-boro-silicates dopés avec de l'ytterbium par Ollier *et al.* [127]. Nous constatons aussi que l'augmentation de la concentration en aluminium conduit à une légère augmentation de la quantité de centres ALOHC et à une forte réduction du nombre de centres E' (Figure 3.45a). Ce constat étant logique, il y a là encore une compétition entre les centres E' et ALOHC dans leur peuplement, car ce sont tous deux des centres à trou.

Nous avons souhaité vérifier si la compétition entre l'ytterbium et les centres E' est liée à la présence d'aluminium, le résultat est donné sur la Figure 3.46 où l'échantillon utilisé est K38 (ytterbo-silicate) qui a été irradié à une dose γ de 500 krad(SiO_2) avec des γ . Nous constatons que la silice dopée avec seulement des ions ytterbium ne présente pas de nouvelles composantes, les centres E' sont tout de même légèrement moins nombreux que dans L02 (Figure 3.40). Cela tend à confirmer qu'en présence de l'ytterbium n'est pas

favorable à la formation des centres E', les charges étant préférentiellement piégés pour former les ions Yb^{2+} . La présence de ces ions divalent a été mise en évidence de manière indirecte par RPE (Figure 3.51) et absorption optique (Figure 3.31).

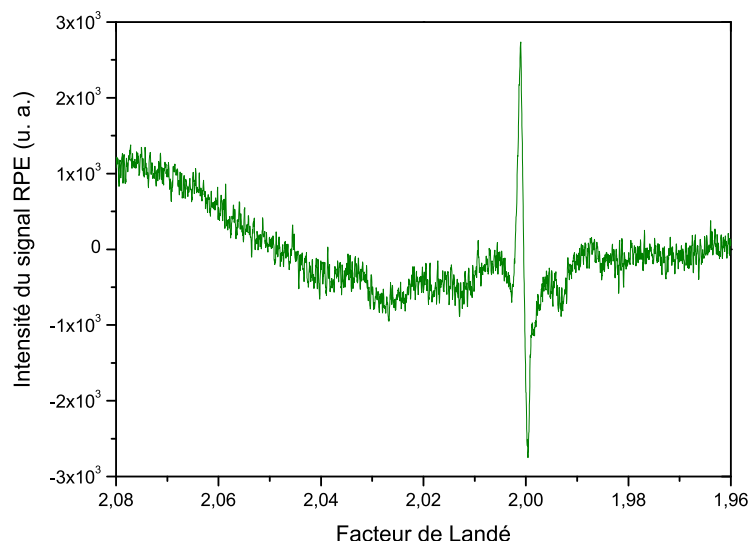


FIGURE 3.46 – Spectre RPE de l'échantillon ytterbo-silicate K38 irradié avec des rayons γ à 500 krad(SiO_2)

Après cette étude sur les défauts dans les échantillons dopés ytterbium, nous avons étudié l'impact de deux codopants connus pour réduire le noircissement : le cérium et le phosphore. L'échantillon contenant du cérium (M11) a été irradié à une dose γ de 500 krad(SiO_2), son spectre RPE est présenté sur la Figure 3.47. Il est important de rappeler que cet échantillon contient également beaucoup d'aluminium (1,27% massique) soit près du double des teneurs présentes dans K10 ou K05, mais les composantes des ALOHC sont très peu présentes. Le spectre RPE de M11 est très proche de celui de K36 qui ne contient pas d'aluminium. Ceci signifie donc que le cérium est capable de réduire très efficacement la formation de centres ALOHC, probablement en étant en compétition sur le piégeage des mêmes porteurs de charge. Cette observation est conforme aux résultats d'études récentes sur les voies de durcissement aux radiations des verres où il a été mis en évidence la capacité du cérium à réduire le noircissement [185, 186].

Concernant le phosphore, l'échantillon M07 a été irradié avec des rayons γ à une dose de 500 krad(SiO_2). Le spectre RPE de cet échantillon est présenté sur la Figure 3.48.

Malgré la présence de silice et d'aluminium dans l'échantillon les défauts en lien avec ces éléments n'apparaissent que très peu dans M07. Nous observons un doublet vers $g = 2,000$ dont un agrandissement est présenté en insert. Il est caractéristique des centres POHC de type l et r. Un autre doublet moins intense est observable ($A = 1200$ Gauss), ce sont les centres P_2 . Ainsi ce sont les défauts de type POHC qui seraient à l'origine de la très faible dégradation des échantillons dopés avec du phosphore, les centres ALOHC ayant complètement disparu.

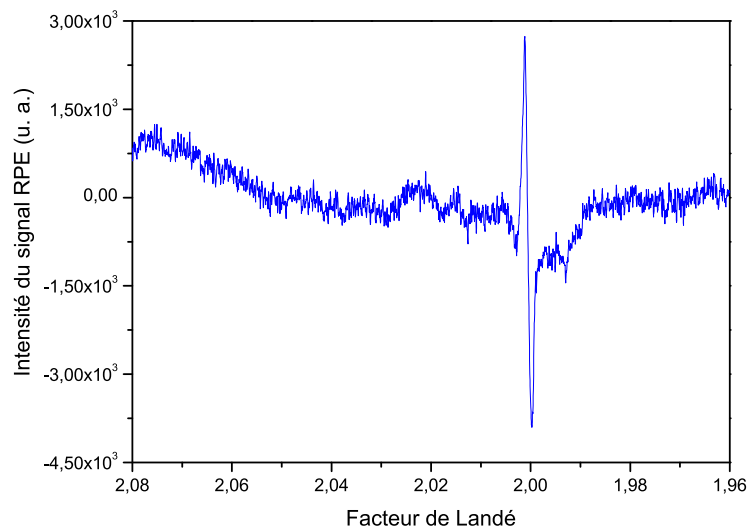


FIGURE 3.47 – Spectre RPE de l'échantillon aluminosilicate codopé cérium M11 irradié avec des rayons γ à 500 krad(SiO_2)

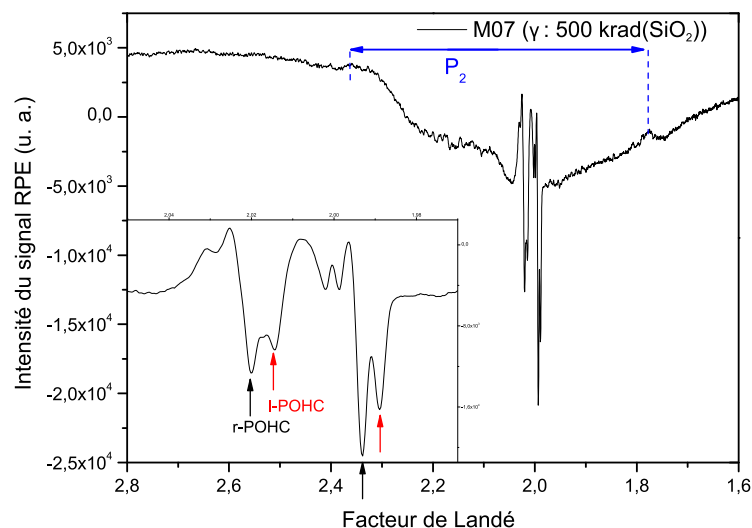


FIGURE 3.48 – Spectre RPE de l'échantillon phosphoré M07 irradié avec des rayons γ à 500 krad(SiO_2). L'insert représente un agrandissement de la zone autour de $g=2,000$

3.2.3.3 Étude des cinétiques

A partir des mesures de recuits effectués sur divers échantillons (K05, K10, K38 et M11), nous avons pu constater que les deux défauts majoritaires (centres E' et AlOHc) sont recuits différemment selon la composition (Figure 3.49). Dans les deux échantillons pour lesquels la structure des AlOHc est présente, la température de recuit est la même. Ce sont principalement les centres E' qui vont présenter une grande variabilité de température de recuit. Ainsi en l'absence d'aluminium, les centres E' vont être recuits à une température moins élevée.

Un suivi sur plusieurs jours de l'échantillon K10 a été réalisé, afin d'observer la relaxation à température ambiante des défauts. L'échantillon ayant été irradié par des γ à une dose de 6 kGy lors d'une campagne de mesures en 2013 et suivi quotidiennement pendant

| | K04 | K10 | K38 | M11 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si-E' | 350°C | 350°C | 200°C | 300°C |
| AlOHC | 450°C | 450°C | ∅ | ∅ |

FIGURE 3.49 – Températures de recuit pour les deux principaux types de défauts

une semaine. Un an plus tard, un spectre à été enregistré pour ce même échantillon qui a été conservé dans l'obscurité (Figure 3.50). Nous constatons que les défauts de type AlOHC sont très stables même un an après irradiation. L'intensité de la raie correspondant aux centres E' présente une légère variation dont un agrandissement est proposé en insert. Les valeurs sont données en référence à l'intensité maximale mesurée le Jour 1, la diminution observée est donc de :

- 12 % après 1 jour
- 17 % après 2 jours
- 19 % après 3 jours
- 45 % après 342 jours

Cette estimation est très intéressante car elle nous informe sur le fait qu'en un an la moitié des centres E' se sont recombinés. Cela renforce notre affirmation concernant la faible profondeur des centres E' dans le gap. En effet d'après les résultats des recuits, nous pouvons constater que c'est le défaut le moins stable thermiquement pour lequel apparaît en premier une décroissance de sa population, c'est donc que l'énergie nécessaire pour dépiéger les porteurs de charge de ce centre est faible.

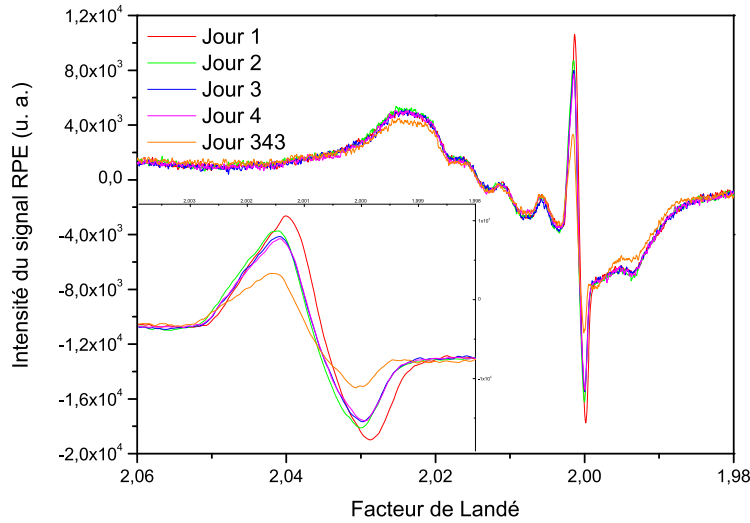


FIGURE 3.50 – Spectres RPE de l'échantillon K10 suivi pendant un an

3.2.3.4 La RPE des ions Yb^{3+}

En mesurant le signal RPE à 4 K, il est possible d'observer le spectre de certaines TR paramagnétiques dont le temps de relaxation spin-réseau est trop rapide pour être observé à température ambiante, comme la forme trivalente de l'ion ytterbium (Figure 3.51). Nous avons donc réalisé la mesure à basse température sur l'échantillon K15 avant et après une irradiation à une dose de 7 kGy. A 850 Gauss apparaît un épaulement lié à la présence d'agrégats d'ions Yb^{3+} . Le signal est très large et est caractéristique des ions

Yb^{3+} dans les verres [127]. Le signal des défauts à 3400 Gauss est volontairement saturé pour mieux observer le signal des ions Yb^{3+} . Nous constatons qu'après irradiation le signal des ions Yb^{3+} diminue. Pour confirmer cela une double intégration du signal a été réalisée sur l'ensemble du spectre et également entre 0 et 3000 Gauss, avant la résultante de tous les défauts. Nous obtenons une diminution d'intensité de 24 % sur tout le spectre et de 35 % pour la partie tronquée en dessous de 3000 Gauss (Figure 3.52). Par conséquent cette baisse de signal des ions Yb^{3+} constitue une preuve de la réduction des ions Yb^{3+} en ions Yb^{2+} lors de l'irradiation dans l'échantillon K15.

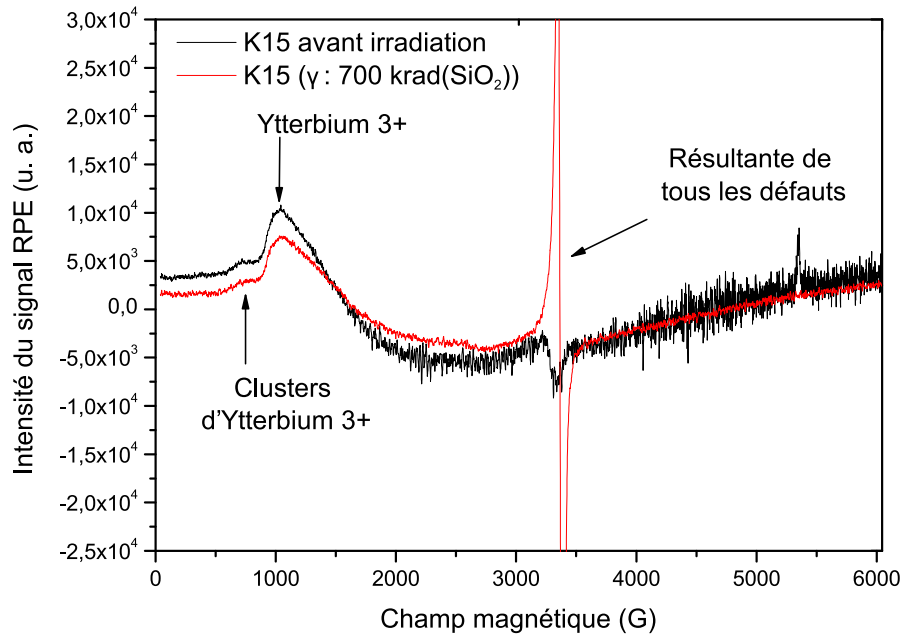


FIGURE 3.51 – Spectre RPE enregistré à 4K et présentant la réduction du nombre d'ions Yb^{3+} après irradiation

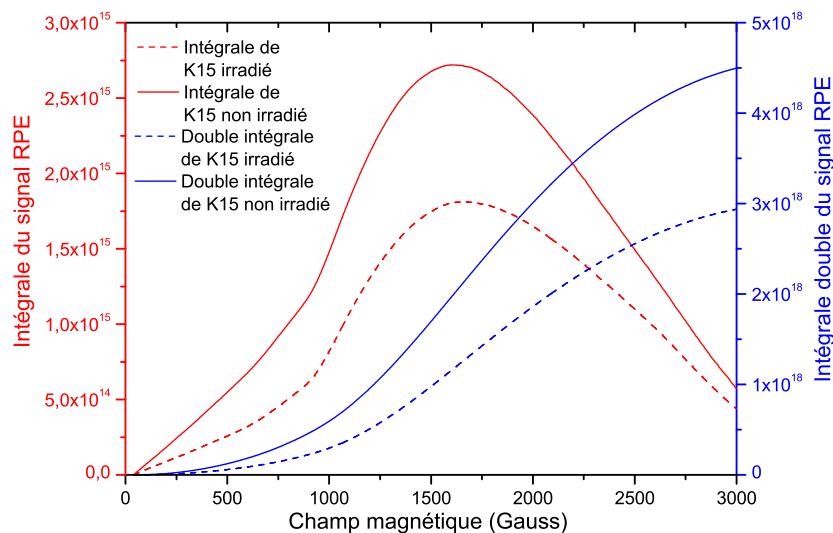


FIGURE 3.52 – Double intégrale du spectre de la Figure 3.51 tronqué en dessous de 3000 Gauss

3.2.3.5 Corrélation entre la RPE et les autres caractérisations

La RPE, la TL et les mesures de spectrophotométrie sont trois types de caractérisations des défauts "post-mortem" qui ont été intensivement utilisés durant cette thèse. Si chaque méthode à sa spécificité quant aux propriétés physiques sur lesquelles reposent la caractérisation, toutes trois ont permis de mettre en évidence la présence de certains défauts dans nos échantillons. Cependant pour le même échantillon chaque méthode de caractérisation n'a pas nécessairement permis de rendre compte des mêmes défauts, ce qui est présenté dans le tableau de la Figure 3.53.

| Echantillon | RPE | TL | Spectrophotométrie |
|---|--|---------------------------------|-----------------------------|
| L02 (silice) | E'/NBOHC/POR | ODC(II)/E'/NBOHC | E'/NBOHC |
| K04/K05 (alumino-silicate) | L02 + AlOHC | L02 + bandes Al | L02 + Al-E'/AlOHC |
| K12/K10/K15 (alumino-ytterbo -silicate) | K04 + diminution $[Yb^{3+}]$ \Rightarrow formation Yb^{2+} | Emission transfert de charge | K04 + bandes Yb^{2+} |
| M11 (alumino-ytterbo -cero-silicate) | L02 | K04 | AlOHC + bandes Ce^{3+} |

FIGURE 3.53 – Synthèse des défauts observés grâce aux divers méthodes de caractérisation

Ainsi, en fonction de la composition chaque méthode de caractérisation a permis de révéler plus ou moins les mêmes défauts. Cependant seule la RPE, certes de manière indirecte, a permis de mettre en évidence la présence d'ions Yb^{2+} après irradiation. En effet, les bandes d'émission caractéristiques du transfert de charge en TL et les bandes attribuées à l'absorption des ions Yb^{2+} en spectrophotométrie sont positionnées à partir des déconvolutions spectrales et en fonction des données issues de la littérature. Au vu de la complexité de la composition de nos échantillons, de nombreux défauts sont introduits par chaque dopant, ainsi de nombreuses bandes (d'émission ou d'absorption) vont se superposer, rendant très chaotiques les attributions et pouvant être source d'erreurs.

Ces méthodes de caractérisation sont complémentaires, et c'est grâce à ce principe de complémentarité que lors de l'étude systématique de nos échantillons, en croisant les résultats des divers mesures nous avons pu clairement identifier certains défauts. C'est le cas des centres NBOHC dont l'identification sur nos spectres RPE n'est pas triviale compte tenu de la présence possible d'autres centres dans la même gamme de champ magnétique ou de facteur de Landé.

3.3 Conclusions

Une étape préliminaire aux caractérisations un peu plus poussées des défauts impliqués dans le noircissement a été de vérifier que les différents rayonnements ionisants conduisent à la génération des mêmes défauts. Le but de cette investigation est de montrer que l'on peut utiliser en routine le générateur de rayons X disponible au laboratoire. En effet, ce dernier permet une plus grande flexibilité d'utilisation tant de la dose d'irradiation que de son débit.

Outre la riche variété de défauts, nous avons mis en évidence à travers ces caractérisations "post-mortem", des processus de piégeage et de recombinaison sur ces défauts des porteurs de charge créés par irradiation.

Un mécanisme de dégradation des FDY a été décrit par Engholm *et al.* comme impliquant la réduction de l'ytterbium par l'intermédiaire d'un transfert de charges [135]. Les caractérisations sur les échantillons alumino-silicates dopés ytterbium ont mis en évidence la présence des bandes d'absorption reliées au transfert de charge. De plus la mesure réalisée en RPE à basse température a clairement permis d'observer une réduction de la teneur en ions Yb^{3+} , ce qui est cohérent avec la réduction de cette TR sous sa forme divalente. Outre l'identification des centres recombinants, la méthode "initial rise" en TL a permis d'obtenir les énergies d'activation pour différentes compositions de verre, et donc de connaître la profondeur et la nature des centres-pièges.

Tous les résultats obtenus dans cette partie revêtent le plus grand intérêt pour l'élaboration d'un modèle permettant de rendre compte de la dégradation de nos FDY.

CHAPITRE 4

CARACTÉRISATION ET MODÉLISATION DU NOIRCISSEMENT

| | | |
|---------|---|------------|
| 4.1 | Les Caractérisations sur le banc de PRN | 138 |
| 4.1.1 | Le Photo–Noircissement | 138 |
| 4.1.2 | La fluorescence des FDY sous pompe | 140 |
| 4.1.3 | Le Photo–Blanchiment par la pompe et la sonde | 143 |
| 4.1.4 | Le Photo–Radio–Noircissement | 145 |
| 4.1.4.1 | L’effet de la pompe après l’irradiation X | 145 |
| 4.1.4.2 | L’effet de la pompe pendant l’irradiation X | 147 |
| 4.1.4.3 | Le Niveau d’Équilibre du Photo–Radio–Noircissement | 149 |
| 4.1.5 | Le cas d’une fibre dopée erbium | 159 |
| 4.2 | Le modèle physique du PRN | 164 |
| 4.2.1 | Présentation du modèle local retenu | 165 |
| 4.2.2 | Mise en équations et adimensionnement | 168 |
| 4.2.3 | Solutions stationnaires : NEPRN et NEPN locaux | 171 |
| 4.2.4 | Evolutions transitoires et confrontation aux données expérimentales | 174 |
| 4.2.5 | Conclusion | 179 |

Dans ce chapitre nous allons étudier les cinétiques, c'est à dire l'évolution de la dégradation et ou de la guérison qui se produisent lors de l'utilisation des FDY en condition de service, c'est à dire sous pompe et sous irradiation. Les mesures de ces cinétiques de dégradation ont été réalisées en utilisant le banc expérimental décrit dans la partie Banc "pompe-sonde" aussi appelé banc de PRN. A la suite de ces mesures expérimentales seront présentés un modèle physique et la simulation de toutes les observations expérimentales

4.1 Les Caractérisations sur le banc de PRN

4.1.1 Le Photo-Noircissement

Avant d'exploiter les résultats issus de ce banc de mesure, il faut d'abord le "qualifier", c'est à dire vérifier à partir d'un cas simple, ici le PN, si le résultat obtenu est conforme au résultat attendu et à ceux obtenus dans la littérature.

La Figure 4.1 ci-dessous montre l'enregistrement de la puissance normalisée transmise en fonction du temps, pour la sonde à 633 nm et pour 2 types d'échantillons. Ces derniers étant soumis à l'effet de la pompe seule : l'un de type alumino-silicate (K04), l'autre de type alumino-silicate dopé ytterbium (K10). Ces mesures ont été effectuées sur le banc déjà présenté Figure 2.22, en l'absence et en présence d'irradiation pour des échantillons de 2 cm de long. La mise en route du laser de pompe à 980 nm provoque une diminution continue de la transmission à 633 nm pour la fibre K10, alors que cette transmission demeure constante, à quelques fluctuations expérimentales près, pour la fibre K04. Ainsi le noircissement n'est présent que dans l'échantillon contenant la TR. C'est donc l'ytterbium qui est responsable de la dégradation et donc du PN de la fibre K10. Il est en effet bien connu que le PN n'affecte pas les fibres ne contenant pas d'ions de TR. C'est l'ytterbium qui permet ici de capturer et de "sommer" l'énergie de plusieurs photons de pompe (1,27 eV par photon) pour produire l'ionisation qui résulte finalement en la formation de CC. Les différentes courbes de PN de la fibre K10 sur la Figure 4.1 correspondent à des mesures réitérées dans les mêmes conditions sur différents échantillons prélevés sur la fibre K10. Elles illustrent la bonne reproductibilité des mesures à 633 nm.

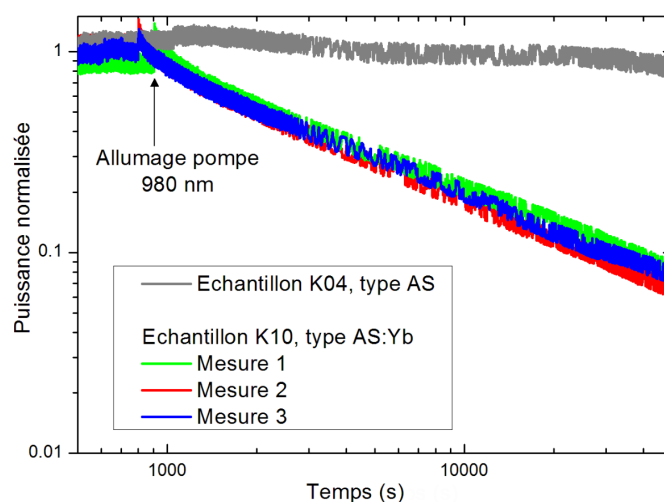


FIGURE 4.1 – Diminution de la transmission dans une FDY : PN observé avec la sonde à 633 nm

L'observation d'une décroissance à long terme, d'apparence quasiment linéaire en échelle logarithmique suggère que la puissance transmise par la fibre sous test décroît aux temps longs selon une loi de puissance. Le signal paraît aussi assez bruité, ce bruit provenant de l'utilisation d'un laser Hélium–Néon couplé à une lentille de collimation, car la diode laser à 633 nm n'était pas encore montée sur le banc. Après avoir obtenu la première figure de PN pour l'échantillon K10 (Figure 4.1), nous avons ensuite étudié deux autres échantillons contenant autant d'ytterbium que K10 mais avec des concentrations en aluminium différentes. La Figure 4.2a reproduit les déclins de transmission normalisée, désormais pour la longueur d'onde de pompe (980 nm), pour 3 aluminosilicates dopés ytterbium K12, K10 et K15 renfermant une concentration croissante d'aluminium (0,15, 0,64 et 3,31 % massiques respectivement). Nous remarquons que la perte de transmission signant la dégradation des fibres tend vers une asymptote horizontale pour les 3 fibres, c'est à dire vers un niveau constant. Nos mesures confirment également que la sensibilité au PN est réduite quand la teneur en aluminium des FDY augmente. Cet effet peut s'expliquer par le fait que l'aluminium réduit l'agrégation des ions Yb^{3+} . Dès lors, la désexcitation coopérative de plusieurs de ces ions, nécessaire au transfert de charge conduisant à la formation des ions Yb^{2+} et les trous piégés (mécanisme principal de PN que nous avons retenu), est moins probable. Cette stabilisation peut a priori s'interpréter soit par une saturation de la dégradation, soit comme un niveau d'équilibre résultant de la compensation aux temps longs d'effets antagonistes (nécessairement produits par la pompe qui agit seule durant ces mesures). En l'occurrence, puisque la pompe est initialement responsable d'un PN révélé par la diminution de transmission, l'effet antagoniste imputable à cette même pompe ne pourrait être qu'un Photo-Blanchiment (PB). Afin de distinguer entre le phénomène d'équilibre ou celui de saturation, nous avons évalué l'impact d'une variation de la puissance de pompe (115 et 250 mW) sur le PN de la fibre K10. Le résultat est illustré sur la 4.2b, où les pertes photo-induites sont désormais représentées en terme du coefficient d'atténuation induite $\Delta\alpha$ (en cm^{-1}) issu de la loi de Beer–Lambert (2.3).

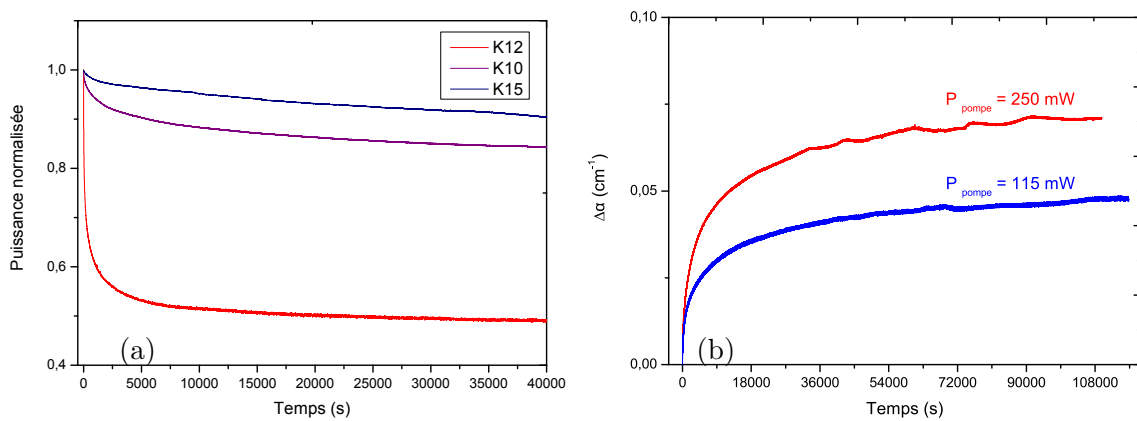


FIGURE 4.2 – Photo-Noircissement à 980 nm : influence de la composition (a) et de la puissance de pompe (b)

Ce coefficient est calculé d'après l'équation (4.1) où $L = 2$ cm est la longueur de l'échantillon, P_{in} et P_{out} désignent les puissances en entrée et en sortie de fibre respectivement.

$$\Delta\alpha(t) = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{P_{out}(t)}{P_{in}(t)} \times \frac{P_{in}(0)}{P_{out}(0)} \right) \quad (4.1)$$

Il apparaît clairement que le niveau de stabilisation de la dégradation augmente avec la puissance de pompe et donc que ce niveau résulte bien d'un équilibre plutôt que d'une saturation. Étant donné que toute élévation de la puissance de pompe revient à augmenter l'efficacité du PN, une saturation aurait nécessairement produit le même plateau pour les 2 puissances. Il convient de noter que nos conclusions sont en accord avec celles de la littérature, puisque l'existence d'états d'équilibre du PN dépendant de la puissance de pompe a déjà été démontré par Jetschke *et al.* [160]. Nous pouvons enfin conclure que si la pompe est certainement responsable du PN, elle est également responsable d'un PB. La compétition entre ces deux effets conduit à l'établissement d'un équilibre de la dégradation aux temps longs. Ce mécanisme de guérison photo-induit peut résulter de la libération des trous piégés par PI. Le PB des FDY photo-noircies a déjà été rapporté dans la littérature, mais surtout pour des radiations visibles. Au regard de la variété des longueurs d'onde qui ont été utilisées pour le PB (de 355 jusqu'à 980 nm), et donc des énergies de photon allant de 1,27 à 3,49 eV (*cf.* la partie 1.3.3.4 Le Blanchiment), il est probable que cette PI consiste en la promotion d'un trou vers un continuum, en l'occurrence la BV. Dans ce qui suit, ce niveau d'équilibre du Photo-Noircissement est noté Niveau d'Equilibre du Photo-Noircissement (NEPN).

4.1.2 La fluorescence des FDY sous pompe

Lorsqu'ils sont pompés les échantillons de FDY montés sur le banc de mesure du PRN présentent une luminescence verte (Figure 4.3).

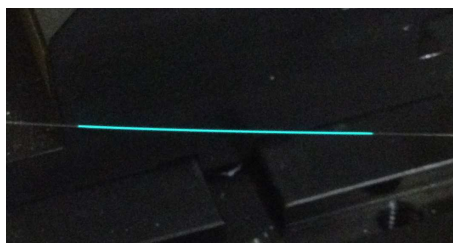


FIGURE 4.3 – Photographie de la luminescence d'un échantillon de 2 cm de la FDY K10 sous pompe

Ces échantillons émettent également dans le domaine du proche IR, cette luminescence étant bien entendu invisible à l'œil nu. En principe, on peut s'attendre à ce que ces émissions soient conformes à :

- l'émission "classique" des ions Yb^{3+} dans le proche IR
- l'émission coopérative de ces mêmes ions dans le visible. Cette émission coopérative correspond à l'émission d'un photon virtuel combinant l'énergie de 2 ions Yb^{3+} formant une paire. Elle n'est donc attendue que dans les fibres suffisamment dopées en ytterbium. Son spectre est en théorie donné par l'auto-convolution du spectre proche IR "classique".

Les spectres de ces 2 luminescences typiques normalisées par rapport à leur valeur maximale ont été présentés dans la Figure 1.48. Les émissions observées en pratique,

potentiellement porteuses d'informations sur les mécanismes opérant sous pompe, méritent d'être précisées. Puisque le mécanisme de PN que nous avons retenu repose sur la formation d'ions Yb^{2+} et que ces ions présentent également une fluorescence verte dans les verres alumino-silicates d'après Engholm *et al.* [135], il est important de déterminer si l'émission visible issue de nos FDY correspond à la luminescence coopérative des ions Yb^{3+} ou bien à la fluorescence d'ions Yb^{2+} . Nous avons donc capté la lumière émise transversalement par nos FDY pour l'analyser spectralement à l'aide de l'analyseur optique multicanal présenté sur la Figure 2.18c. Pour cela, la fibre optique de l'analyseur, permettant de collecter la lumière émise, a été placée perpendiculairement à l'axe de la fibre sous test. Les résultats concernant la fibre K10 sont présentés sur les Figures 4.4a et 4.4b pour les domaines visible et proche IR, respectivement, nos mesures sont comparées :

- dans le visible (Figure 4.4a) : au spectre d'émission des ions Yb^{2+} tiré de Engholm *et al.* [135], centré autour de 508 nm (2,44 eV voir aussi diagramme de configuration Figure 1.50) et au spectre de luminescence coopératif théorique de la Figure 1.48
- dans le proche IR (Figure 4.4b) : au spectre d'émission "classique" des ions Yb^{3+} dans la silice et au spectre de luminescence du transfert de charge d'après Engholm *et al.* [135]. D'après ces auteurs, la luminescence du transfert de charge signe sa "relaxation", c'est à dire la recombinaison d'un trou avec l'ion Yb^{2+} pour reformer un ion Yb^{3+} .

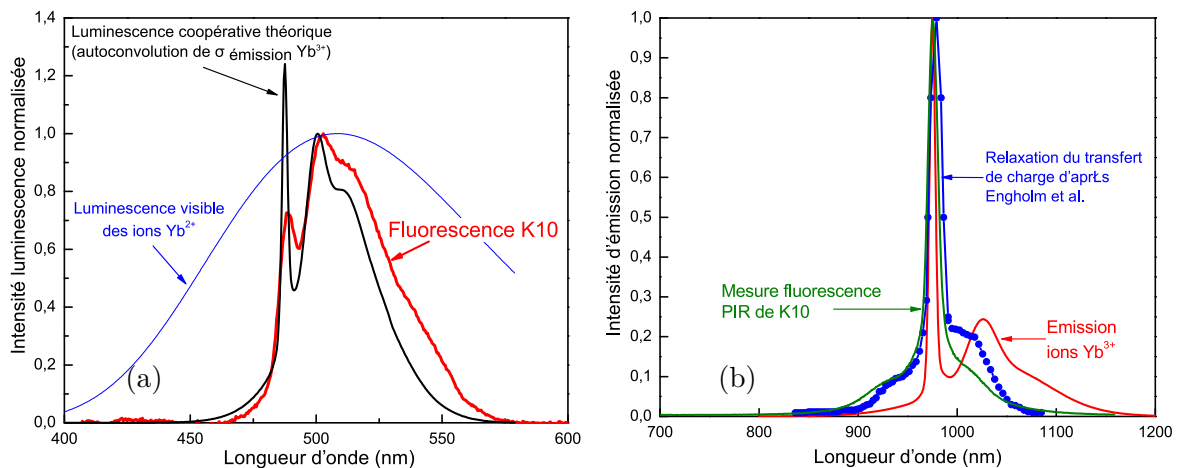


FIGURE 4.4 – Fluorescence visible de K10 comparée à la luminescence des ions Yb^{2+} et à la luminescence coopérative (a) et fluorescence proche IR de K10 comparée à l'émission classique des ions Yb^{3+} et à la relaxation du transfert de charge (b)

De ces comparaisons, nous pouvons conclure que :

- La fluorescence de la FDY dans le visible répond principalement de la luminescence coopérative de paires d'ions Yb^{3+} . L'émission mesurée présente en effet une allure tout à fait similaire au spectre coopératif théorique. A l'inverse, il apparaît que la fluorescence des ions Yb^{2+} ne contribue pas, ou bien de manière négligeable, au spectre mesuré. Par conséquent nous n'obtenons pas par ce biais la confirmation directe de la présence d'ions Yb^{2+} . La formation de ces ions étant étayée par ailleurs, notamment par l'analyse spectrale de la thermoluminescence, cela indique que :
 - les ions Yb^{2+} formés le sont dans leur état fondamental et
 - les photons de pompe ont une trop faible énergie pour les exciter.

Ces deux points sont facilement compréhensibles à la lumière de considérations énergétiques supportées par le diagramme de configuration de la Figure 1.50 : d'une part, l'énergie nécessaire au transfert de charge et donc à la formation d'ions Yb^{2+} est manifestement fournie par un processus coopératif permettant de combiner l'énergie de plusieurs ions Yb^{3+} excités. Or la probabilité d'un tel processus diminue rapidement avec le nombre d'ions impliqués. Autrement dit, le transfert de charge le plus probable est celui qui consomme la plus petite énergie possible. D'après la Figure 1.50, le transfert de charge d'énergie minimale se fait autour de 4,23 eV, depuis le niveau d'un ion Yb^{3+} excité, et il est bien dirigé vers le niveau fondamental 4f des ions Yb^{2+} . D'autre part, les bandes d'absorption des ions Yb^{2+} dans les verres alumino-silicates [135, 154] indiquent que l'excitation d'un ion Yb^{2+} suivant une transition 4f–5d nécessite une énergie supérieure à 3 eV, que les photons de pompe à 980 nm (1,27 eV) ne peuvent fournir.

- Contrairement à ce que nous attendions a priori, la fluorescence de notre FDY dans le proche IR n'est pas similaire à l'émission standard des ions Yb^{3+} . Elle est par contre très comparable au spectre de luminescence caractéristique de la recombinaison du transfert de charge dont le processus est illustré par les flèches rouges sur la Figure 1.50. Cela indique que la fluorescence proche IR de la fibre K10 est dominée par l'émission consécutive aux recombinaisons de trous avec des ions Yb^{2+} . Or, la métastabilité du PN des FDY montre que les trous piégés à la suite du transfert de charge occupent des états relativement stables dans le temps, *i.e.* relaxés en énergie dans des états piégés. L'observation de la recombinaison du transfert de charge en même temps que le transfert de charge lui-même suggère donc fortement, en plein accord avec ce que nous avons déduit de l'existence du NEPN, que la pompe conduit non seulement au PN (création d'états de trous piégés) mais aussi à la libération de ces trous, par PI des états piégés. En d'autres termes, nous pouvons interpréter la fluorescence dans le proche IR de la fibre K10 (Figure 4.4b) comme la signature du PB induit par la pompe.

L'évolution de la luminescence coopérative au cours du temps à été suivie et enregistrée sur une dizaine d'heures. La Figure 4.5a représente la luminescence coopérative mesurée à divers moments arbitrairement choisis pendant les 10h d'acquisition. Nous constatons tout d'abord qu'au cours du temps, cette luminescence décroît en intensité mais la forme globale du spectre reste la même, cela témoigne d'une réduction du nombre d'ions Yb^{3+} disponibles pour réaliser cette émission coopérative. Lors de la même mesure sur le banc de PRN, la puissance en sortie de l'échantillon est mesurée. Sur la Figure 4.5b nous avons superposé le déclin de la luminescence coopérative et celui de la puissance de la pompe en sortie de la FDY. Les deux décroissances qui sont de type exponentiel ne semblent pas en accord, la décroissance de la luminescence coopérative étant beaucoup plus rapide pour atteindre un état d'équilibre. Malgré tout, les deux effets sont liés, en effet la pompe est absorbée par les ions Yb^{3+} conduisant au PN durant lequel cet ion est convertit en Yb^{2+} , par conséquent le nombre de paires d'ions Yb^{3+} disponibles pour réaliser l'émission coopérative diminue.

La luminescence coopérative dans le cas de notre FDY décroît au cours du temps, comme cela est montré sur la Figure 4.5. Cette décroissance est liée au PN induit par la pompe, qui au cours du temps réduit le nombre d'ions Yb^{3+} susceptibles de combiner leur énergie pour réaliser la luminescence coopérative. C'est ce que la Figure 4.5a met en évidence, la forme du spectre de la luminescence coopérative n'est pas altérée mais son

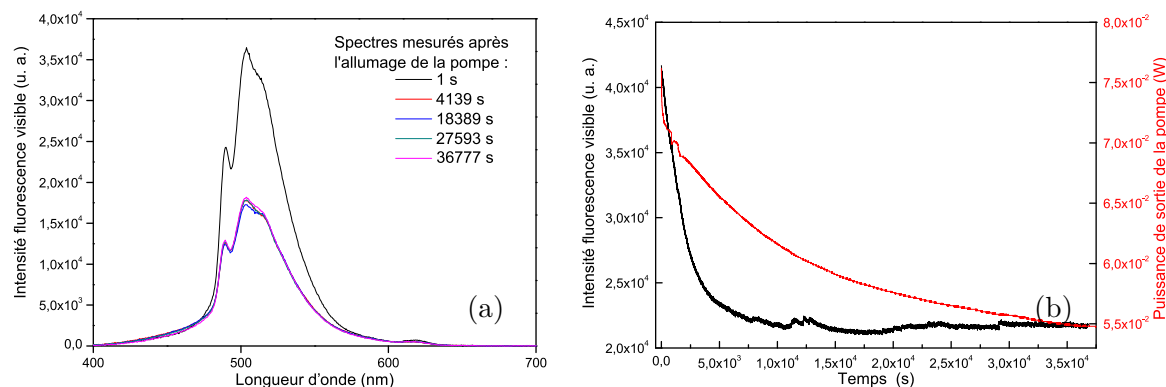


FIGURE 4.5 – Luminescence visible de la FDY K10 après différents temps d’irradiation par la pompe (a) et perte d’intensité de la luminescence au cours du temps et perte de puissance de la pompe en sortie d’échantillon à 980 nm(b)

intensité est réduite au cours du temps.

La diminution d’intensité de la luminescence coopérative qui est la conséquence de la décroissance du nombre d’ions Yb^{3+} est très probablement liée à la conversion de ces ions sous irradiation par la pompe en ions Yb^{2+} .

4.1.3 Le Photo–Blanchiment par la pompe et la sonde

Une préoccupation initiale a été de mettre en évidence d’éventuelles interactions entre la pompe (photons de 980 nm) et le RN. Puisque la pompe à l’origine du PN contribue aussi à sa guérison, nous nous sommes demandé si les photons de pompe étaient par ailleurs capables de guérir le RN. Nos caractérisations utilisant une sonde visible à 633 nm, il était également important d’établir ce qu’il en était pour ces photons sonde. Un échantillon de fibre tirée de la préforme K10, a été irradié aux rayons X sur le banc de mesure en l’absence de toute lumière guidée (ni pompe, ni sonde), à une dose proche de 380 krad. La transmission à 633 et 980 nm de l’échantillon de fibre a été mesurée préalablement à l’exposition au rayonnement. A la coupure de l’irradiation, l’un des lasers (à 633 ou 980 nm) a été allumé de manière permanente et la transmission de la lumière a été mesurée continuellement sur plusieurs heures ou dizaines d’heures. Les puissances injectées ont été de 47,5 mW à 633 nm et de 245 mW à 980 nm. Pour corriger les mesures d’un éventuel impact de la guérison thermique à la température ambiante (guérison post–irradiation en l’absence de lumière guidée), nous avons également procédé à des relevés de transmission ponctuels en allumant très brièvement l’un ou l’autre des lasers sur une durée permettant juste d’effectuer une mesure correcte (<10 s d’allumage à chaque mesure). Pour un espacement suffisant entre chaque point de mesure, l’allumage n’induit pas de guérison notable et seule la guérison thermique dans les conditions ambiantes est ainsi suivie. Les Figures 4.6a et 4.6b présentent les résultats de cette démarche suite à l’allumage du laser à 633 nm seul et à 980 nm seul, respectivement. Dans ces figures, l’ordonnée correspond à la puissance transmise à travers la fibre test normalisée relativement à sa valeur mesurée avant irradiation (puissance normalisée de 1 avant irradiation). Les points de mesure démarrent à l’instant de la coupure de l’irradiation, cette dernière ayant duré 300 secondes environ.

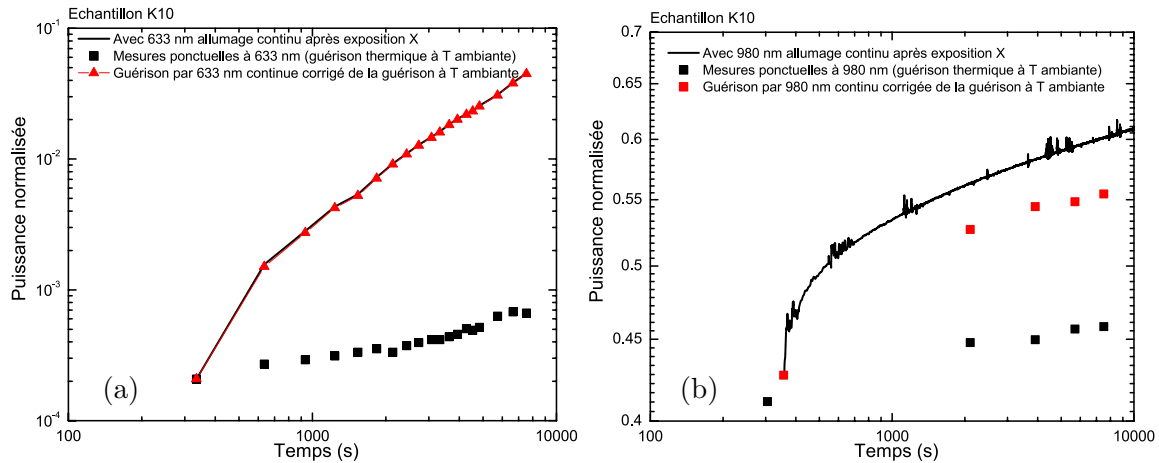


FIGURE 4.6 – Guérison thermique et optique à la longueur d'onde de la sonde (a) et à la longueur d'onde de la pompe (b)

L'effet de l'irradiation sur l'atténuation de la fibre est beaucoup plus net à 633 nm qu'à 980 nm (puissance normalisée d'environ 2×10^{-4} à 633 nm à l'extinction de l'irradiation, contre 0,43 à 980 nm). Cette différence n'est aucunement surprenante, car nos caractérisations – en accord avec les données publiées – ont toujours montré que l'atténuation radio-induite était plus importante dans le visible que dans le proche IR. Au terme de l'irradiation, la transmission augmente sous l'effet du guidage des photons dans la fibre : chacune des longueurs d'intérêt est donc capable de guérir, c'est à dire de photo-blanchir les centres colorés formés par la radiation ionisante. En examinant les mesures effectuées ponctuellement, on remarque cependant que la température ambiante est aussi à l'origine, dans une moindre mesure, d'une guérison (thermique) de l'atténuation. En soustrayant cet effet thermique, on peut isoler la guérison associée au seul PB (points rouges sur les figures). Si l'effet thermique demeure raisonnablement négligeable pour la transmission des photons de 633 nm, il représente une part plus significative de la guérison de l'atténuation à 980 nm dont la dégradation est moindre. L'utilisation d'une longueur d'onde de sonde dans le visible est donc bien pertinente pour l'étude fondamentale de la cinétique. Le niveau de noircissement étant bien plus important à 633 qu'à 980 nm, il résulte que :

- il est plus facilement mesurable et moins sensible aux erreurs de reproductibilité dans l'alignement et les conditions d'irradiation car le noircissement est beaucoup plus intense dans le visible que dans le proche IR
- l'effet de guérison thermique dans les conditions ambiantes est négligeable à 633 nm, de sorte que le blanchiment observé à 633 nm peut être associé au seul PB (qu'il soit lié aux photons de 633 ou de 980 nm).

Lors des tests de PN ou de PRN, la « sonde » à 633 nm sera utilisée en même temps que la pompe à 980 nm. Pour n'agir qu'en qualité de sonde, la lumière guidée à 633 nm ne doit idéalement plus contribuer au PB. Par conséquent, ces tests ont été menés en ne couplant qu'une très faible puissance de laser à 633 nm dans la fibre test. En pratique, nous retiendrons une puissance d'entrée juste suffisante pour obtenir un signal mesurable en sortie (de l'ordre du milliwatt). Dans ces conditions, on considérera que le PB est uniquement dû à la pompe et non à la sonde. Certaines séries de mesures ont même été effectuées sans la sonde, en appréciant la dégradation qu'au travers de la RIA à 980 nm.

4.1.4 Le Photo–Radio–Noircissement

Après les études séparées du photo– et du radio–noircissement, au terme desquelles nous avons déjà obtenus de nouveaux résultats significatifs, nous en arrivons à l'étape de caractérisation et de modélisation de la superposition des 2 effets. En dépit de son intérêt patent, puisque radiations ionisantes et pompe agiront simultanément en conditions de service, rappelons que l'étude de cette coexistence est inédite.

La Figure 4.7 ci-dessous présente l'évolution de la puissance de sortie d'un échantillon de fibre K10, aux longueurs d'onde de pompe (980 nm) et de sonde (633 nm), au cours de l'enchaînement de tests de photo– et de photo–radio–noircissement. Le PN, déclenché par l'allumage de la pompe aux environs de $t = 3300$ s, est suivi par une phase de PRN (à partir de $t = 7500$ s) où une irradiation X est superposée au pompage. La dégradation s'accélère significativement dans cette seconde phase, révélant ainsi que l'effet des rayons X s'ajoute à celui de la pompe en le dominant. On remarque bien là encore que la dégradation photo–induite est plus marquée dans le visible (633 nm) : le PN y présente une cinétique plus rapide qu'à la longueur d'onde de pompe, atteignant par conséquent des niveaux plus importants pour des temps de pompage équivalents. Il en est manifestement de même pour le PRN où la puissance émergente de la fibre à 633 nm chute à une valeur très basse. Cette similarité pouvait être prévue puisque PN et RN produisent les mêmes centres colorés.

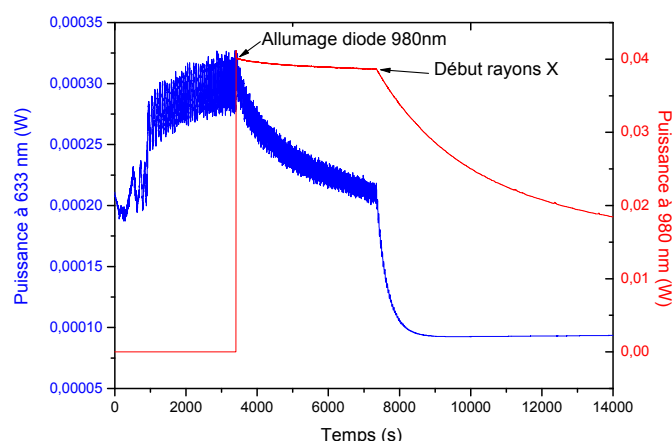


FIGURE 4.7 – PN et PRN sur la fibre K10 aux longueurs d'onde de pompe et du signal

4.1.4.1 L'effet de la pompe après l'irradiation X

Les tests précédents ont été complétés par des protocoles inverses, un échantillon de FDY étant d'abord soumis à un PRN (pompe + irradiation X) avant d'être laissé à la seule action de la pompe (rayons X arrêtés). Un débit de dose constant de $9 \times 10^5 \text{ rad.h}^{-1}$, situé dans le milieu de la gamme réalisable avec notre générateur de rayons X, a été utilisé pour les irradiations ionisantes. Au terme du temps d'exposition X déterminé pour délivrer la dose voulue, le générateur a été éteint. La pompe a quant à elle été maintenue pour poursuivre le PN. La sonde a été utilisée tout au long de la mesure. Quelques résultats typiques tirés de ce protocole sont illustrés sur la Figure 4.8 où est reportée l'évolution temporelle de la puissance en sortie de l'échantillon K10, normalisée à sa valeur initiale, pour les longueurs d'onde de sonde (Figure 4.8b) et de pompe (Figures 4.8a et 4.8c). Pour

comparaison, les courbes obtenues dans le cas d'un PN "pur" sont également reportées. Sur la Figure 4.8, l'échelle des temps de chaque courbe a été translatée de manière à faire coïncider les premiers points de mesure à un même instant (en pratique, l'irradiation n'est pas systématiquement lancée au même moment). Là encore, les mesures ont été effectuées sous une faible puissance de sonde, en ne conservant que le niveau nécessaire à la détection d'un signal mesurable en sortie. Ici, moins de 1 mW de sonde ont été injectés contre plus de 90 mW pour la pompe. Cela explique d'une part l'aspect "bruité" des mesures de transmission à 633 nm (Figure 4.8b) et assure d'autre part que les PB sont essentiellement liés à la pompe.

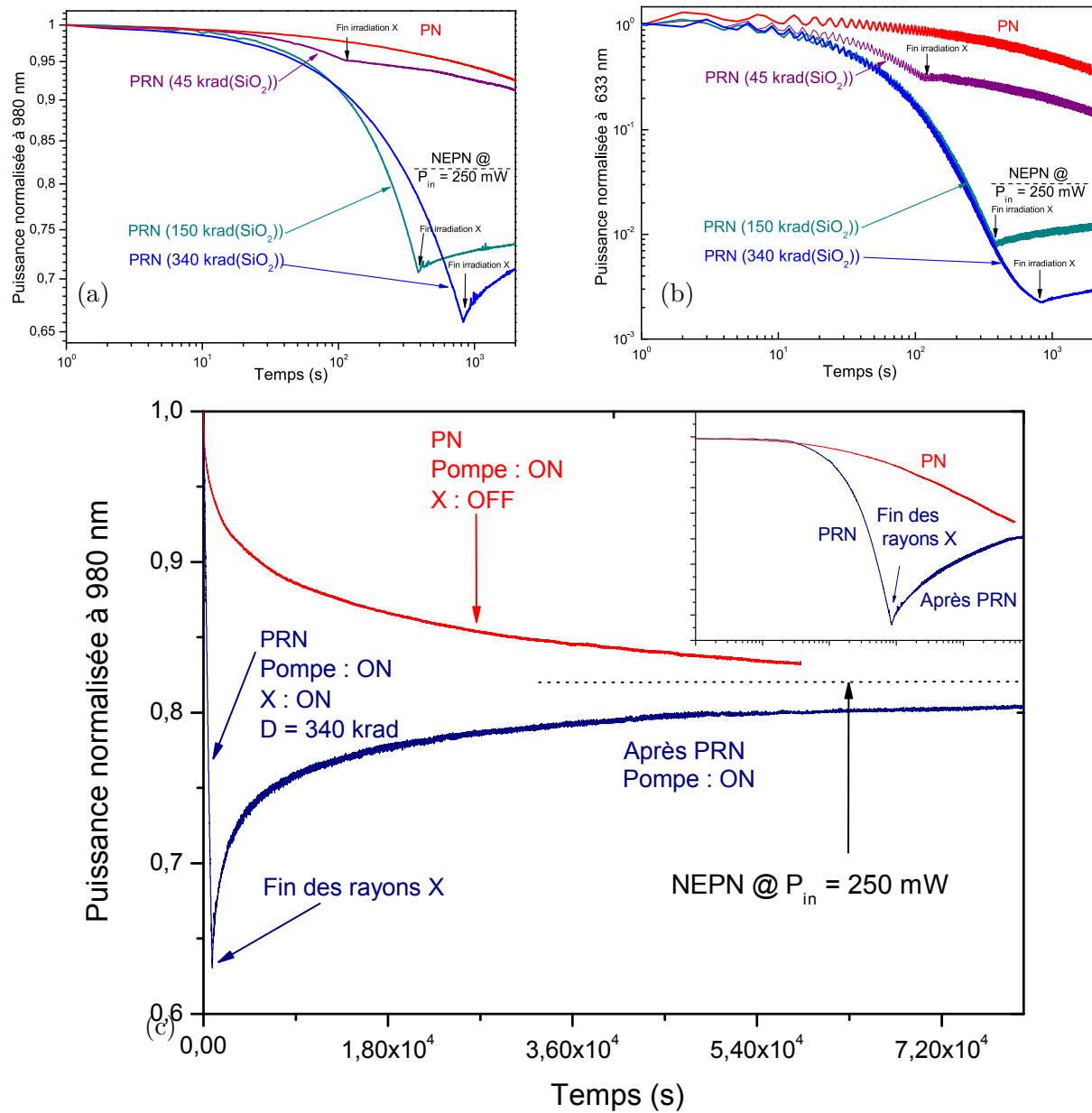


FIGURE 4.8 – Puissance de sortie normalisée en fonction du temps, (b) à 633nm, (a) à 980 nm, (c) même courbe que (a) mais en échelles linéaires. Les lignes pointillées situent approximativement le niveau d'équilibre du photo-noircissement (NEPN)

On retrouve sans surprise que l'irradiation X réalisée à relativement haut débit de dose dégrade la fibre bien plus rapidement que le PN seul. A nouveau, le niveau de dégradation apparaît bien plus important pour la transmission à 633 nm qu'à 980 nm (99,8% de perte de puissance à 633 nm contre 37% à 980 nm, à 340 krad(SiO₂) par exemple). En fonction de la dose ionisante délivrée, l'effet de la pompe peut être très différent après l'irradiation X. Pour les petites doses (temps d'irradiation X court), la pompe continue de dégrader la transmission après l'arrêt des rayons X ; la fibre photo-noircit. Au contraire, pour les plus fortes doses (temps d'irradiation X plus longs), la pompe contribue à guérir le noircissement : son action principale est de photo-blanchir la fibre. Ce comportement se retrouve pour la transmission à 633 nm (Figure 4.8b) tout comme à 980 nm (Figures 4.8a et 4.8c). Le PN ou le PB mesuré après l'arrêt des rayons X semble entraîner la transmission de la fibre vers un état d'équilibre commun à toutes les doses ionisantes et au cas du PN "pur". Cet effet est particulièrement clair sur la Figure 4.8c où la mesure du PB après une dose de 340 krad(SiO₂) a été suivie pendant 10⁵s (les pointillés situent le niveau d'équilibre estimé par extrapolation). D'un côté, la comparaison des cinétiques de dégradation caractérisant le PN et le PRN indique que ce dernier est en fait nettement dominé par le noircissement radio-induit sous rayons X. De l'autre côté, la pompe est capable de guérir ce PRN lorsque la dose est suffisamment élevée pour amener la fibre à un niveau de dégradation supérieure au NEPN. La combinaison de ces constats confirme ce que nous mettions en évidence sur les Figures 4.6a et 4.6b : en plus du PN, la pompe est aussi capable de photo-blanchir la dégradation radio-induite. Ce résultat se comprend aisément si l'on admet, comme l'ont montré Mady *et al.*, que PN et RN résultent des mêmes défauts et centres colorés [165].

4.1.4.2 L'effet de la pompe pendant l'irradiation X

Les résultats précédents illustrent l'effet principal de la pompe (PN ou PB) après l'extinction de l'irradiation X. Il est désormais important de mettre en évidence l'action prédominante de la pompe pendant cette irradiation. Pour cela, nous avons mené des protocoles de dégradation en comparant l'effet d'une même dose ionisante délivrée sous pompage (puissance d'entrée 250 mW), c'est à dire pour un PRN, et en l'absence de pompe, *i.e.* pour un RN "pur". La comparaison a été effectuée à 2 doses : l'une conduisant à un niveau de dégradation inférieur au NEPN (30 krad(SiO₂)), l'autre à un niveau de dégradation supérieur (450 krad(SiO₂)). La Figure 4.9 présente les résultats obtenus sur 2 FDY différentes, respectivement : 4.9a un échantillon de la fibre K10 et 4.9b un échantillon d'une fibre commerciale dénommée Yb1200. Cette dernière est commercialisée par la société n-Light (Liekki), comme étant une fibre résistante au PN et destinée aux applications lasers de puissance fibrés. La dégradation n'est plus représentée en termes de déclin de transmission, mais du coefficient d'atténuation induite $\Delta\alpha$ défini par l'équation (4.1) (comme sur la Figure 4.2b). Puisque les mesures ont toujours révélé un comportement similaire aux longueurs d'onde de pompe (980 nm) et de sonde (633 nm), nous ne rapportons ici que les données obtenues à 980 nm. En fait, les mesures ont été effectuées en l'absence de la sonde visible de façon à exclure de manière certaine tout effet de blanchiment induit par cette radiation.

En pratique, l'échelle de temps des Figures 4.9a et 4.9b reflète une séquence de mesure en trois périodes :

- pendant les 10 premières secondes environ, la pompe est allumée en l'absence de toute irradiation X, afin d'obtenir l'atténuation initiale (atténuation induite nulle)

- cette courte phase est suivie par une période d'irradiation X, avec ou sans pompe. Il faut noter que :
 - les relevés de puissance à 980 nm ne pouvant être faits que lorsque la pompe est allumée, les régions d'extinction de cette pompe se caractérisent par une absence de points expérimentaux
 - la durée de cette phase dépend de la dose : elle est plus petite à 30 krad(SiO₂) (281 s) qu'à 450 krad(SiO₂) (1098 s). Pour des raisons de durée d'irradiation, le débit de dose utilisé a été plus important à 450 krad(SiO₂) (24,6 krad.min⁻¹) que pour l'irradiation à 30 krad(SiO₂) (6,4 krad.min⁻¹)
- dans un troisième temps, une fois la dose voulue délivrée et le générateur X éteint, la pompe a été maintenue afin d'observer (à nouveau) son rôle dominant après irradiation ionisante. Les comportements observés dans ce régime sont identiques à ceux discutés précédemment quant à l'effet de la pompe après PRN.

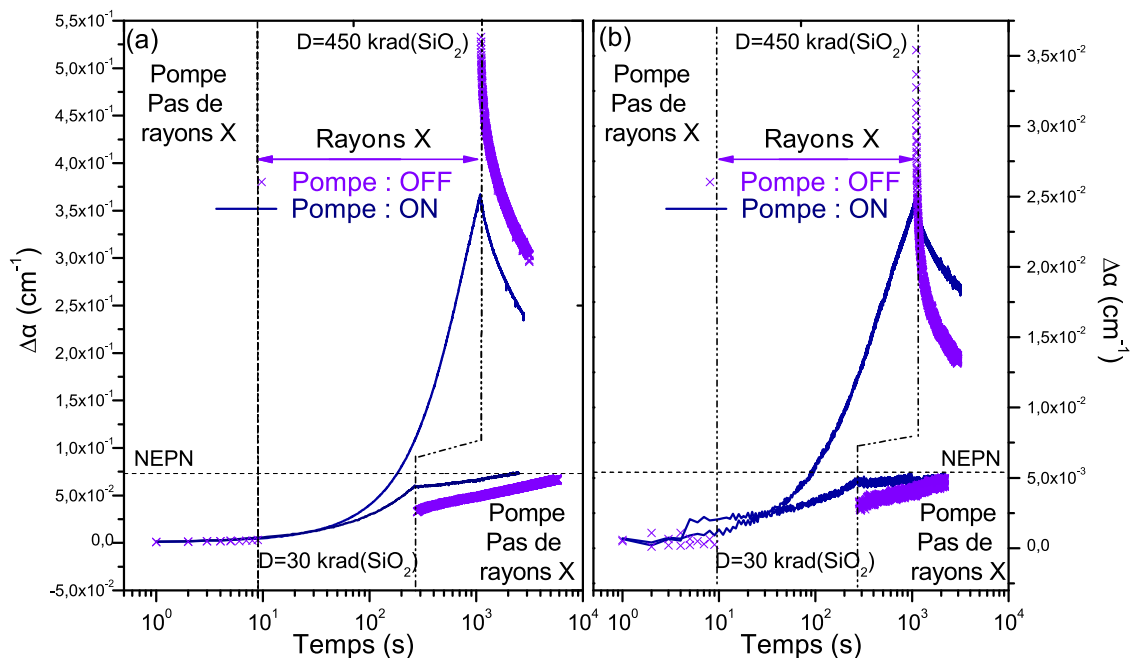


FIGURE 4.9 – Effet de la pompe pendant l'irradiation avec les rayons X sur la fibre K10 (a) et sur la fibre Yb1200 (b) à 980 nm

La comparaison des noircissements produits aux mêmes débits et mêmes doses totales avec et sans pompe montre que :

- lorsque la dose est faible et le niveau de dégradation photo– et/ou radio–induit est plus faible que le NEPN, le PRN (rayons X + pompe) conduit à une dégradation plus importante que celle obtenue sans pompe (RN) et
- lorsque la dose est élevée et le niveau de dégradation photo– et/ou radio–induit est plus grand que le NEPN, le PRN (rayons X + pompe) conduit à une dégradation moins importante que celle obtenue sans pompe (RN)

Ces constats démontrent de manière évidente que l'effet dominant de la pompe pendant l'irradiation est identique à celui que nous avons constaté après irradiation. La pompe contribue à la dégradation tant que le NEPN n'est pas atteint (PN s'ajoutant au RN) mais la ralentit dès lors que ce dernier est dépassé (PB s'opposant au RN). Elle agit donc à la manière d'une force de rappel vers l'état d'équilibre de référence qu'est le NEPN. Les

comportements observés sont similaires pour la fibre K10 et pour la fibre commerciale Yb1200. Cette dernière présente cependant des niveaux de dégradation bien plus bas. Pour une même puissance de pompe, le NEPN s'établit autour de $0,072 \text{ cm}^{-1}$ pour la fibre K10 et de $0,0052 \text{ cm}^{-1}$ pour Yb1200. La fibre commerciale est donc 14 fois plus photo-résistante que notre FDY fabriquée au LPMC sans ajout de co-dopant autre que l'aluminium. Il est frappant de constater que les niveaux de RN et PRN atteints par K10 et Yb1200 au terme de la seconde période de nos séquences expérimentales présentent, à des doses identiques, eux aussi des rapports proches de 14. Ainsi la dégradation induite par les rayons X semble calibrée en raison égale à celle des NEPN, en présence de la pompe ou non ! Puisque le RN est obtenu en l'absence de pompe, il est évident que ce facteur d'échelle n'est pas lié à cette dernière. La technique employée pour durcir la fibre Yb1200 (en l'occurrence un co-dopage cérium d'après nos analyses chimiques) contre le PN permet manifestement de la durcir également contre le RN. Autrement dit, le cérium doit être capable de capturer les trous et, ainsi, se trouver en compétition avec les précurseurs de centres colorés partagés par le PN et le RN. Par ces conclusions, nous démontrons toute l'importance que revêt la sensibilité d'une FDY au PN sur sa tenue aux radiations ionisantes.

4.1.4.3 Le Niveau d'Équilibre du Photo-Radio-Noircissement

✧ L'origine du NEPRN

La concomitance de mécanismes antagonistes de peuplement des pièges – par l'irradiation ionisante et les photons de pompe – et de relaxation (dépiégeage) liés à la pompe (et dans une moindre mesure à la température) suggère qu'un état "d'équilibre" de la dégradation doit s'établir pour les temps d'exposition suffisamment longs. Si le peuplement des pièges – correspondant à la formation des centres colorés – obéissait à une cinétique de premier ordre, ce niveau d'équilibre serait classiquement proportionnel au rapport des fréquences de génération et de relaxation des centres colorés et il serait atteint d'autant plus vite que la fréquence de relaxation est élevée. Cela exigerait cependant que ces fréquences soient constantes, c'est à dire que les radiations (rayons X et pompe) soient continues et que les effets de génération et de relaxation ne soient pas saturables (il est en particulier nécessaire que le niveau de remplissage des pièges demeure bien en dessous de la saturation, ce qui est le cas dans notre problème).

S'agissant de la compétition entre PN ou RN et PB, l'hypothèse d'une cinétique de premier ordre n'est cependant pas adaptée. Dans une section transverse donnée de la fibre, à chaque instant, l'absorption de la puissance de pompe répond en effet de 2 contributions. Une part de la puissance est absorbée pour être investie dans l'inversion de population des ions Yb^{3+} , conformément à l'effet fondamentalement recherché. L'autre l'est par les centres colorés responsables de l'atténuation induite. Une fraction de la première part participe à la formation des centres colorés du fait du PN qui est précisément déclenché par le taux d'inversion. Elle contribue de ce fait au peuplement des pièges (à trous) et à la réduction de la densité d'ions Yb^{3+} . Une autre fraction de la puissance de pompe sert au blanchiment par PI des états piégés : elle libère les porteurs piégés ("vidage" des pièges) et conduit à la reformation partielle des ions Yb^{3+} . Cette seconde fraction peut être prélevée sur la puissance absorbée par les centres colorés (seconde contribution), ou bien sur la puissance utile à l'inversion de population (première contribution) si la PI

résulte de l'absorption d'un photon virtuel produit, comme pour le transfert de charge et le PN, par une désexcitation coopérative de plusieurs ions Yb^{3+} . Ainsi, contrairement au cas d'une cinétique de premier ordre, les fréquences de génération et de relaxation (guérison) dans la tranche de fibre considérée ne sont pas constantes. Au fur et à mesure que les centres colorés sont produits et que l'atténuation induite se développe, le nombre d'ions Yb^{3+} excités diminue du fait de la part croissante de la puissance de pompe absorbée par ces centres (qui ne sert donc plus à l'inversion) mais aussi du fait de la disparition d'ions Yb^{3+} . De ce fait, l'efficacité de PN et de PB varie au cours du temps avec l'état de dégradation et il n'est pas sûr que leur rapport demeure constant. En fait, il faut bien noter que les fréquences de génération/relaxation existant localement dans une section de fibre, dépendent du niveau de dégradation dans cette section, mais aussi de celui qui est atteint dans toutes les sections situées en amont (par rapport au sens de propagation de la pompe). En effet celles-ci ont contribué à l'atténuation de la pompe le long de sa propagation jusqu'au point considéré. L'état d'équilibre de la dégradation attendu, s'il ne résulte pas d'une cinétique de premier ordre, s'apparente plus à un équilibre de régulation qu'à un simple équilibre de compétition entre 2 contributions opposées et constantes. Conformément à cette idée, on peut prédire qualitativement que le niveau d'équilibre du PRN :

- n'est déterminé que par la comparaison des cinétiques de dégradation et de relaxation, c'est à dire :
 - par le débit de dose, fixant la cinétique de RN
 - par la puissance de pompe initiale, disponible avant noircissement, déterminant la cinétique de PN et surtout, pour ce qui nous concerne ici, de PB.
- ne dépend pas des valeurs initiales des fréquences de génération et de relaxation. Il doit ainsi être indépendant du niveau de dégradation initial. Par contre, ce niveau initial doit conditionner la durée du transitoire nécessaire à l'obtention de l'équilibre.

Bien entendu, cela ne s'entend que pour une température et une composition de fibre données. Dans ce qui suit, l'évolution du niveau de PRN, obtenue sous l'action simultanée de la pompe et de l'irradiation ionisante, vers un équilibre est confirmée et examinée en fonction des deux grandeurs qui le déterminent en principe : la puissance de pompe et le débit de dose. Le niveau d'équilibre du PRN est désormais noté Niveau d'Equilibre du Photo–Radio–Noircissement (NEPRN). Il s'agit d'un niveau crucial, d'intérêt majeur pour caractériser la tenue des FDY aux radiations ionisantes. Il fixe en effet le pire niveau de dégradation que pourra atteindre une FDY opérée sous un débit de dose et une puissance de pompe donnés. Puisque cette "pire dégradation possible" correspond à un niveau d'équilibre où le noircissement est stabilisé, elle est indépendante du temps d'exposition et donc de la dose absorbée par la fibre. Optimiser le NEPRN d'une FDY plutôt qu'un niveau de plus basse dégradation permet de s'affranchir de la dépendance de la dose tout en offrant la meilleure marge de sécurité possible.

✧ La variation du NEPRN avec la puissance de pompe

La Figure 4.10 présente, pour un échantillon de fibre K10 de longueur $L = 2$ cm, les évolutions de l'atténuation induite obtenue en conditions de PN (pompe seule) et de PRN (pompe et rayons X appliqués simultanément). Pour chaque type de dégradation, l'effet de deux puissances de pompe injectées est comparé : $P_{\text{in}} = 115$ et 250 mW (mêmes valeurs que celles utilisées pour l'étude de la Figure 4.2b

concernant le PN pur). Les deux mesures de PRN ont été conduites sous le même débit de dose de $7,2 \text{ krad.min}^{-1}$. Notons tout d'abord que ces mesures confirment bien l'existence du NEPRN. Ce dernier est observé pour les deux valeurs de P_{in} , même s'il apparaît tardivement (au delà de 25000 s , soit environ 7 h). Comme attendu d'après les résultats connus par ailleurs sur le PN, le NEPN augmente avec la puissance de pompe. L'effet de P_{in} sur le NEPRN est opposé puisque ce dernier diminue lorsque la puissance de pompe augmente. Ces tendances inverses peuvent s'expliquer logiquement à la lumière des mécanismes mis en évidence jusqu'à présent.

- en l'absence de rayons X, cas du NEPN : toute élévation de la puissance de pompe et donc de l'inversion des ions Yb^{3+} s'accompagne d'un accroissement de la fréquence de génération du PN, mais aussi de la fréquence de PB (également induit par la pompe). Le fait que le NEPN augmente dans ces conditions indique finalement que l'efficacité de génération des centres colorés varie plus vite avec P_{in} et l'inversion que celle de guérison
- en présence de rayons X et de la pompe, cas du NEPRN : le NEPRN n'est atteint qu'à des doses élevées, associées a priori à des niveaux de dégradation photo-radio-induits supérieurs au NEPN. Comme nous l'avons vu lors de l'examen du rôle de la pompe, la pompe agit alors comme une force de rappel vers le NEPN et contribue à ralentir le PRN en agissant principalement comme agent PB. Augmenter la puissance de pompe à débit de dose constant revient alors surtout à accroître la fréquence de PB tout en conservant la fréquence de formation des centres colorés puisque celle-ci est dominée par l'irradiation ionisante. Dans ces conditions, il est logique de constater que le NEPRN décroît.

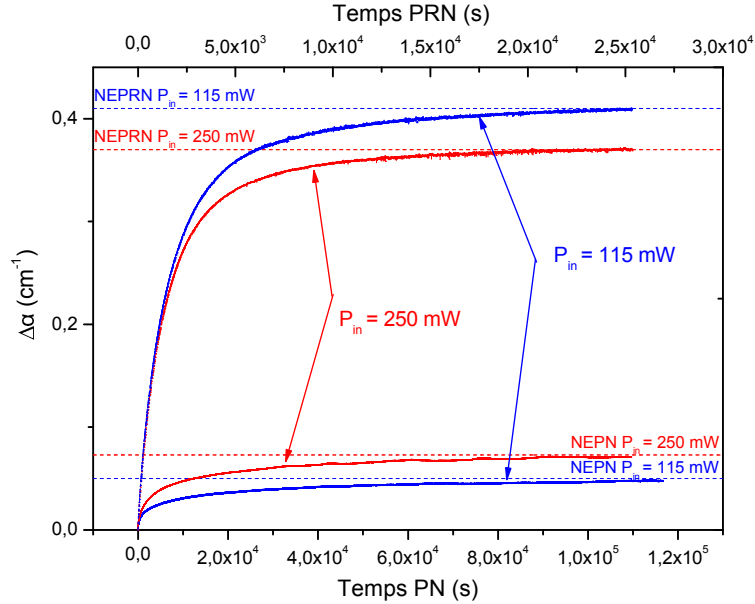


FIGURE 4.10 – Atténuation photo-induite de la fibre K10 et comparaison à son atténuation photo-radio-induite à deux puissances de pompe (115 et 250 mW). Le débit de dose utilisé pour les tests de PRN est de $7,2 \text{ krad.min}^{-1}$

Finalement, on peut déduire de ces comportements que le NEPRN, en diminuant sous l'effet d'une puissance de pompe croissante, tend vers le NEPN qui quant à lui augmente. A une certaine valeur critique de P_{in} , suffisamment élevée, on s'at-

tend donc à ce que NEPRN et NEPN se confondent. Cette puissance critique est d'autant plus basse que le débit de dose utilisé lors du PRN est petit car, d'après notre interprétation, une diminution du débit de dose devrait se traduire par une diminution du NEPRN (point confirmé par l'étude qui suit sur la dépendance du NEPRN en fonction du débit de dose). La superposition du NEPRN avec le NEPN, pour certaine qu'elle soit au regard de son explication physique élémentaire, n'a pas pu être atteinte expérimentalement car notre diode laser à 980 nm n'est pas assez puissante pour réaliser des valeurs de P_{in} significativement supérieures à 250 mW. Cette première étude sur la dépendance du NEPRN en fonction de la puissance de pompe indique que le NEPRN ne peut pas être plus petit que le NEPN. Cela renforce et précise les premières conclusions livrées précédemment sur la relation entre la tenue au PN et celle au PRN : à une puissance de pompe donnée, le NEPN d'une FDY fixe son NEPRN minimal atteint à forte puissance de pompe ou, comme nous le montrons ci-dessous, à bas débit de dose.

✧ La variation du NEPRN avec le débit de dose

Les irradiations ionisantes utilisées dans les études précédentes sont caractérisées par des débits de dose élevés, choisis avant tout pour conserver des durées d'irradiation acceptables (déjà plus de 7 h pour les mesures de PRN de la Figure 4.10). A ces débits, la cinétique de RN dépasse largement celle du PN.

Irradiations fractionnées

Dans un premier temps, nous avons donc examiné l'effet de débits de dose plus faibles. Cette étude s'imposait d'autant plus que les applications spatiales, qui nous intéressent en premier lieu, se distinguent précisément par des débits très bas (typiquement de 2×10^{-7} à 2×10^{-5} krad.min⁻¹). Pour cela, nous avons procédé à des irradiations à des débits de dose moyens décroissants, à une puissance de pompe constante $P_{in} = 250$ mW. Plutôt que d'utiliser simplement des irradiations permanentes (débits de dose constants), nous avons choisi de varier le débit moyen au travers du protocole suivant :

- une même dose totale de 900 krad(SiO₂) a été délivrée en 1, 3, 6 et 12 fractions. Un débit de dose fixe de 43 krad.min⁻¹ étant utilisé pour chaque fraction, la durée de ces dernières est d'autant plus faible que leur nombre est élevé,
- la pompe est allumée en permanence à la puissance indiquée plus haut, tout au long de l'expérience et
- entre chaque fraction, un temps de PB de durée constante égale à 75 minutes est observé. Le fractionnement croissant, combiné à des périodes de PB constantes, permet de diminuer le débit de dose moyen en réalisant les valeurs de 43 krad.min⁻¹ (1 fraction), 5,3 krad.min⁻¹ (3 fractions), 2,3 krad.min⁻¹ (6 fractions) et 1,1 krad.min⁻¹ (12 fractions) tout en irradiant à 900 krad(SiO₂).

Le but d'un tel protocole est d'illustrer clairement le rôle primordial du PB dans le comportement à débit de dose décroissant. Cette approche permettra notamment de justifier le plus pédagogiquement possible l'extrapolation à très bas débits proposée à partir de nos résultats. Cette extrapolation est nécessaire car les débits spatiaux sont trop faibles pour être reproduits dans nos expériences. Ces conclusions seront confirmées par les calculs tirés du modèle présenté à la fin de ce chapitre. Le modèle peut quant à lui simuler sans limitation les très faibles débits de dose. Les

atténuations induites mesurées lors des irradiations fractionnées sont illustrées par les Figures 4.11a et 4.11b se rapportant respectivement aux fibres K10 et Yb1200 (n-Light Liekki). Le NEPN estimé à la puissance de pompe utilisée est également tracé pour chacune des fibres. Comme sur la Figure 4.9, les niveaux de dégradation atteints dans les mêmes conditions pour K10 et Yb1200 sont homothétiques. Les courbes permettent de distinguer clairement les phases d'irradiation X (fronts montants) et celles de PB (décroissances). La succession de ces périodes donne aux évolutions temporelles une allure "en dents de scie". La Figure 4.11a propose aussi une comparaison de la courbe "3 fractions" à l'évolution de la dégradation mesurée avec un débit de dose constant et égal au débit de dose moyen réalisé avec ces 3 fractions ($5,3 \text{ krad} \cdot \text{min}^{-1}$). Cette comparaison montre que la courbe liée à l'irradiation continue est bien représentative de l'évolution moyenne obtenue sous exposition fractionnée. On vérifie ainsi que les comportements mis en évidence par le protocole suivi ici sont pertinents et fiables.

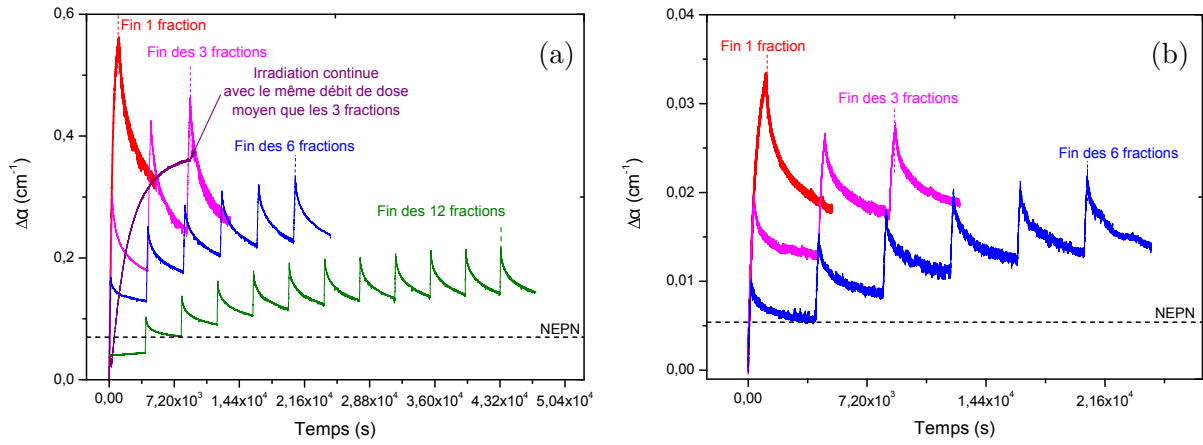


FIGURE 4.11 – Effet du débit de dose sur la dégradation et convergence vers le NEPN pour la fibre K10 (a) et la fibre Yb1200 (b) à 980 nm

Le niveau de dégradation d'équilibre (correspondant au NEPRN) qui se dessine clairement à 3, 6 et 12 fractions diminue avec le débit de dose. En fait, il semble tendre vers le NEPN. Expérimentalement, il est très difficile de réaliser des débits suffisamment petits permettant d'observer directement la superposition du NEPRN avec le NEPN. L'irradiation délivrée en 12 fractions a déjà duré plus de 13 h, et elle nécessite la présence permanente d'un opérateur en veille ... Toutefois, la survenue de cette superposition semble évidente au regard des tendances démontrées par le protocole de fractionnement. Plus le débit de dose est bas, plus la noircissement se développe lentement alors que la cinétique de blanchiment induit par la pompe demeure la même (puissance de pompe constante). Relativement, l'efficacité de PB est donc favorisée et la dégradation d'équilibre (le NEPRN) diminue. L'effet de la pompe entre les deux premières fractions de dose délivrée à la fibre K10 lors de l'irradiation en 12 fractions (Figure 4.11a) est aussi très instructif. La première fraction, ne représentant qu'un douzième de la dose totale, n'a pas suffi à dégrader la fibre au-dessus du NEPN. Conformément à ce que nous avons montré précédemment, la période de PB qui suit cette première fraction est donc en fait une période de PN : la pompe agissant seule tend à augmenter la dégradation de la fibre en direction du NEPN. La délivrance de la seconde fraction mène ensuite

l'atténuation induite au-dessus du NEPN de sorte que la période de PB suivante correspond effectivement à une guérison tendant désormais à diminuer la dégradation vers le NEPN... Cet effet de régulation vers le NEPN, bien illustré ici, permet de comprendre pourquoi NEPRN et NEPN doivent se confondre à très bas débit de dose. Pour un débit suffisamment faible et donc une cinétique de noircissement suffisamment lente, la pompe aura le temps de guérir "adiabatiquement" le RN : elle blanchira la fibre jusqu'à son NEPN dès l'instant où ce niveau sera dépassé par RN. A l'inverse, elle contribuera à photo-noircir la fibre jusqu'au NEPN si le RN n'est pas suffisant pour atteindre ce niveau. En d'autres termes, la dégradation de la fibre ne répond que du PN à très bas débit. Une fibre photo-résistante, à faible NEPN, présentera donc une radio-résistance tout aussi bonne dans ces conditions de très bas débits.

Bien entendu, la notion de bas débit mérite d'être précisée. Le débit de dose critique, au dessous duquel NEPRN et NEPN se confondent, dépend évidemment de la puissance de pompe. Comme on la vu, tout accroissement de cette puissance conduit à une augmentation du NEPN tout comme de l'efficacité de PB. Par conséquent, elle s'accompagne nécessairement d'une augmentation du débit critique. Pour extrapoler nos résultats et évaluer le débit critique se rapportant aux fibres K10 et Yb1200 pour $P_{in} = 250$ mW, les valeurs de NEPRN estimées d'après les courbes de la Figure 4.11 sont représentées en fonction du débit de dose sur la Figure 4.12.

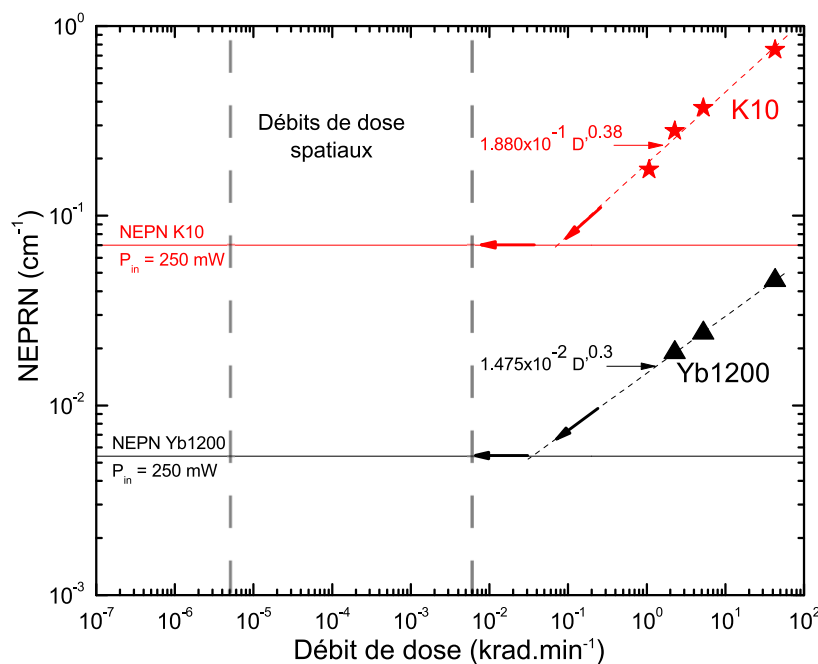


FIGURE 4.12 – Tendance du NEPRN vers le NEPN pour des débits de dose faibles tels ceux présents dans l'espace

L'intervalle typique des débits de dose spatiaux est également indiqué sur cette figure, tout comme les NEPN se rapportant à chaque fibre pour $P_{in} = 250$ mW. Un ajustement des quelques points expérimentaux sous forme d'une loi de puissance est également proposé (ajustement linéaire en échelles doublement logarithmiques). Le choix d'une telle loi est justifié, comme nous le montrerons lors de l'exposé du modèle (4.2 Le modèle physique du PRN), par le fait que notre théorie prévoit une

variation en racine carrée du débit (exposant $1/2$) pour des fibres de très petite longueur (tendant en principe vers zéro), et selon une loi de plus petit exposant ($< 1/2$) pour des échantillons plus longs. Ces prédictions s'entendent de manière asymptotique pour de petits taux de remplissages des pièges et de "grands" débits de dose produisant un NEPRN significativement supérieur au NEPN. Les exposants trouvés ici, égaux à 0,38 pour K10 et à 0,30 pour Yb1200, sont donc en pleine cohérence avec notre modèle.

Les débits de doses critiques, donnés par l'intersection des ajustements avec le NEPN sont d'environ $0,07 \text{ krad.min}^{-1}$ pour K10 et $0,035 \text{ krad.min}^{-1}$ pour Yb1200. Ces valeurs, correspondant à une puissance de pompe $P_{\text{in}} = 250 \text{ mW}$, sont de 3 décades supérieures aux débits de dose spatiaux qui varient typiquement entre 6×10^{-6} et $6 \times 10^{-3} \text{ krad.min}^{-1}$. Cet écart très important laisse une marge de sécurité majeure : même si la puissance de pompe utilisée était inférieure à 250 mW et donc les débits de dose critiques inférieurs à quelques $10^{-2} \text{ krad.min}^{-1}$, il reste peu probable que ces derniers entrent dans la région des débits spatiaux. En d'autres termes, la pire dégradation que nous pouvons prédire pour les fibres K10 et Yb1200 en conditions de service dans l'espace sera fixée par leur NEPN. La minimisation de ce dernier nécessite d'utiliser la plus petite puissance de pompe compatible avec les performances visées par ailleurs en termes de gain. Il n'en reste pas moins que, dans tous les cas, les fibres photo-résistantes comme Yb1200 garderont toujours un avantage certain pour ces applications. Le fait que les mêmes comportements soient démontrés sur une FDY classique à matrice alumino-silicate (K10) comme sur une FDY photo-résistante commerciale incluant d'autres dopants (au moins le cérium) modifiant les propriétés de piégeage indique que ces comportements résultent de propriétés suffisamment basiques pour constituer un "dénominateur commun" aux mécanismes de dégradation/guérison des FDY. Ces propriétés fondamentales reposent sur le fait que :

- PN et RN impliquent les mêmes pièges et centres colorés
- la pompe est donc capable de blanchir le RN.

Comme nous allons le démontrer à la fin de ce chapitre dans la partie 4.2 Le modèle physique du PRN, tout modèle incluant ces ingrédients peut rendre compte – au moins qualitativement – des comportements observés.

Commutation de débits lors d'irradiations continues

Après avoir mis en évidence que la dégradation des FDY à forte puissance de pompe et/ou très bas débits de dose ne pouvait pas excéder le NEPN, nous avons dans un second temps vérifié la répétabilité des NEPRN au cours d'une unique et très longue séquence d'irradiation à débit de dose variable. La motivation de ce travail a été double :

- démontrer expérimentalement que le NEPRN ne dépend que de la puissance de pompe et du débit de dose, mais pas de la dose totale délivrée et donc de l'historique de l'exposition de la FDY aux radiations ionisantes. Cette propriété a été prédite précédemment, sur la base d'arguments raisonnables, lors de la discussion sur l'origine du NEPRN. Elle restait à vérifier, mais il fallait pour cela minimiser les erreurs liées au changement d'échantillon dans l'estimation de ce niveau d'équilibre et

- réaliser une très longue séquence d'irradiation sur un même et unique échantillon de FDY pour s'affranchir des erreurs introduites par le changement d'échantillon à chaque test (tel que nous l'avons pratiqué jusqu'alors). Un nouvel échantillon de fibre signifie en effet une petite variation de composition (l'homogénéité de composition de la fibre n'est pas parfaite longitudinalement), des problèmes de reproductibilité sur la longueur de l'échantillon (source d'erreur sur l'estimation de l'atténuation induite) et enfin de nouvelles soudures. Les pertes liées à ces dernières n'étant pas strictement reproductibles, des variations sensibles étaient introduites dans la puissance de pompe couplée dans la fibre sous test. Toutes ces variations sont à l'origine d'une erreur significative dans l'estimation des NEPN et NEPRN et de leur reproductibilité.

En procédant sur un seul et même échantillon, nous avons tiré profit de l'extrême flexibilité d'irradiation qu'autorise le générateur de rayons X. Avec un tel irradiateur, le débit de dose peut en effet être modifié à souhait et l'irradiation peut même être interrompue (générateur éteint) tout en maintenant l'échantillon de fibre en place et en poursuivant continûment l'acquisition des mesures. En pratique, une longueur $L = 2$ cm de FDY a été placée sur le banc de PRN et soumise à l'action simultanée de la pompe ($P_{\text{in}} = 368$ mW) et de rayons X à divers débits. Le plus long test, d'une durée de plus de 5 jours, a été réalisé sur la fibre K10. Son résultat est reporté sur la Figure 4.13.

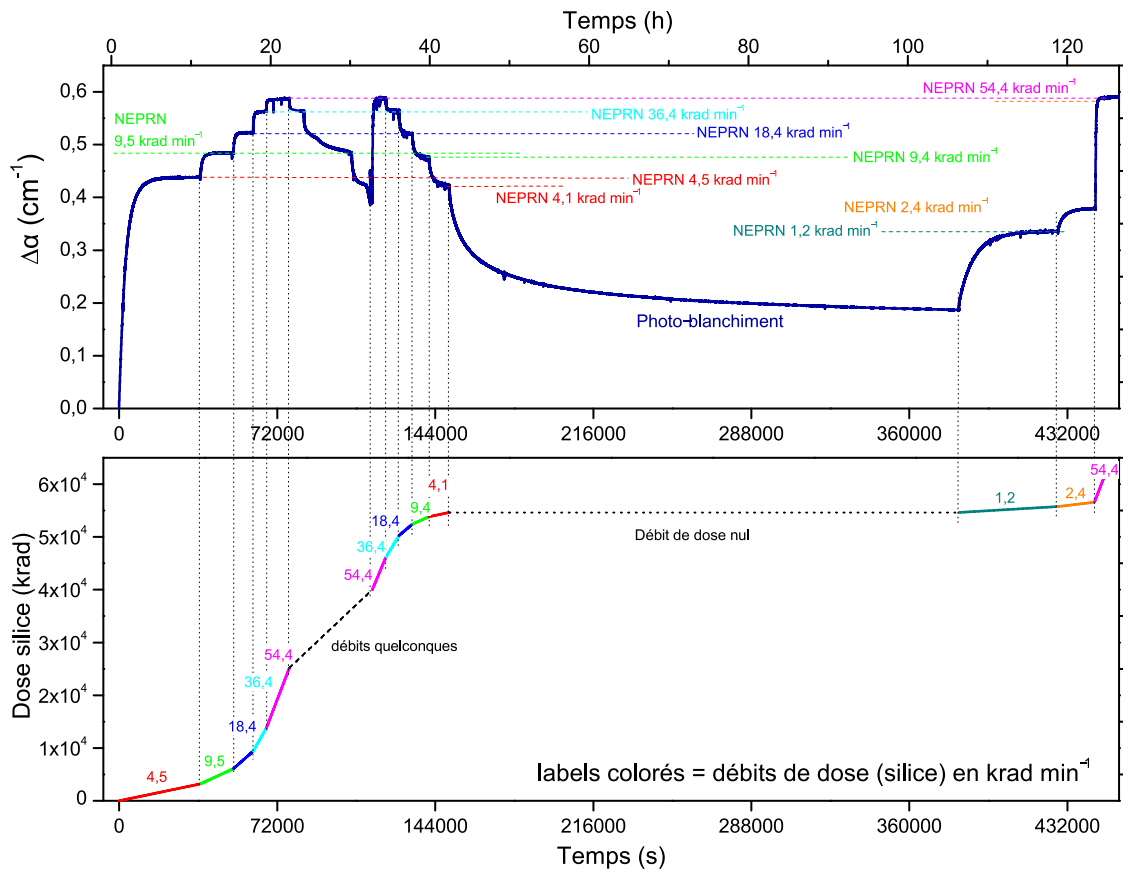


FIGURE 4.13 – Evolution à 980 nm de l'atténuation photo-radio-induite (en haut) et de la dose totale absorbée (en bas) lors de la commutations des débits de dose pour une puissance de pompe $P_{\text{in}} = 368$ mW (fibre K10)

La partie supérieure de cette figure présente l'évolution du coefficient d'atténuation photo-radio-induit tout au long de l'expérience. La partie inférieure montre quant à elle l'accumulation de la dose ionisante totale absorbée par la fibre au cours du temps. Cette dose a atteint 66,6 Mrad au terme du test. L'irradiation ionisante a été effectuée en suivant successivement des séquences de débits de dose croissants (4,5, 9,5, 18,4, 36,4 et 54,4 krad.min⁻¹), quelconques (décroissants mais choisis aléatoirement), et enfin selon une série descendante reprenant les mêmes valeurs que lors de la montée, à la précision près : 54,4, 36,4, 18,4, 9,4 et 4,1 krad.min⁻¹. Le générateur X a ensuite été éteint pendant plus de 60 h de façon à photo-blanchir l'échantillon, sous l'action de la pompe seule, pratiquement jusqu'à son NEPN. Enfin, une dernière séquence de trois débits croissants (1,2, 2,4 et 54,4 krad.min⁻¹) a été suivie de manière à remonter le niveau de dégradation au niveau maximal atteint lors de cette expérience. Chaque débit a été appliqué suffisamment longtemps pour que le NEPRN associé soit atteint, à l'exception de quelques valeurs situées dans la zone de variation dite "quelconque". L'intégration d'une telle zone dans le protocole avait pour objectif de simuler une histoire radiative aléatoire de l'échantillon, par contraste avec la progression géométrique caractérisant la première série de montée en débit.

Comme on le constate sur la Figure 4.13, la dose totale absorbée par la fibre K10 ne fait que croître au cours de la mesure. Il n'en est pas de même pour l'atténuation photo-radio-induite qui alterne des phases d'augmentation et de diminution en fonction du débit de dose appliqué. En fait, nous faisons ici un constat peu commun : **il se peut que la dégradation induite diminue quand la dose absorbée augmente !**

C'est notamment le cas dans la zone de débits "aléatoires" entre 22 et 31 h de test environ, ainsi que pour la séquence de régression géométrique des débits entre 34 et 42 h. Ce comportement aussi remarquable que inhabituel ne peut s'expliquer que par l'action de la pompe. Pendant la période où l'irradiation ionisante est éteinte, entre 42 et 106 h d'acquisition, la dégradation tend vers un équilibre aux environs de 0,18 cm⁻¹. Cet équilibre correspond à celui du PN (NEPN) de la fibre K10 pour la puissance de pompe utilisée ici. En effet, nous avons montré d'après la Figure 4.8 que le niveau de noircissement d'équilibre atteint en conservant la pompe allumée au terme d'une irradiation X ne dépendait en rien de la dose ionisante préalablement absorbée par la fibre, mais seulement de la puissance de pompe, et qu'il s'agissait bien du NEPN. Puisque les niveaux de dégradation (incluant tous les NEPRN) atteints sur la Figure 4.13 en conditions de PRN sont ainsi supérieurs au NEPN, il est clair que la pompe contribue bien plus au PB qu'au PN. C'est pour cela que l'atténuation induite peut diminuer en dépit de l'augmentation continue de la dose. Il est possible de passer d'un état de dégradation à un autre plus élevé ou plus bas, de manière complètement réversible, en commutant simplement la valeur du débit de dose et/ou de la puissance de pompe alors même que la dose absorbée par la fibre augmente. En appliquant les mêmes débits de dose à plusieurs reprises, c'est à dire à partir de doses cumulées différentes ou encore de niveaux de dégradation différents, nous retrouvons les mêmes NEPRN. Cela démontre bien que ces niveaux ne dépendent que du débit, et non du passé radiologique de la fibre.

On peut en particulier remarquer que le même NEPRN, proche de 0,59 cm⁻¹, est reproduit à 3 reprises lors de la commutation à un débit de 54,4 krad.min⁻¹, dans les conditions suivantes :

- aux alentours de 22 h d'acquisition, à partir d'un niveau de dégradation de $0,56 \text{ cm}^{-1}$ et d'une dose totale cumulée d'environ $1,4 \cdot 10^4 \text{ krad}(\text{SiO}_2)$ (valeurs au moment de la commutation de débit),
- aux alentours de 33 h d'acquisition, à partir d'un niveau de dégradation de $0,40 \text{ cm}^{-1}$ et d'une dose totale cumulée d'environ $4 \cdot 10^4 \text{ krad}(\text{SiO}_2)$,
- aux alentours de 125 h d'acquisition, à partir d'un niveau de dégradation de $0,38 \text{ cm}^{-1}$ et d'une dose totale cumulée d'environ $5,7 \cdot 10^4 \text{ krad}(\text{SiO}_2)$.

La très remarquable répétabilité de ce NEPRN, dont les 2 réalisations extrêmes sont espacées de plus de 120 heures, indique que le blanchiment thermique de notre FDY n'a que très peu d'influence sous irradiation continue par rapport au PB. La Figure 4.14 ci-dessous compile les différents NEPRN de la Figure 4.13 en fonction du débit de dose. Les données peuvent là encore être ajustées par une loi de puissance, mais a priori par morceaux avec deux exposants d'environ 0,18 à bas débit et 0,12 aux plus hauts débits. Ces valeurs sont plus faibles que celle de 0,38 trouvée suite aux irradiations fractionnées (Figure 4.11). Il faut toutefois rappeler que la puissance de pompe est ici 1,5 fois plus élevée que lors de la précédente étude. La diminution des exposants peut ici suggérer que le NEPRN s'approche d'une valeur de saturation. Si c'est effectivement le cas, ce plafonnement devrait aussi concerner les NEPRN tirés des irradiations fractionnées de la Figure 4.11, d'autant que ces dernières ont été effectuées avec une puissance de pompe et donc un PB moindre. En prêtant attention aux quelques points de cette figure pour la fibre K10, on remarque a posteriori que c'est probablement le cas.

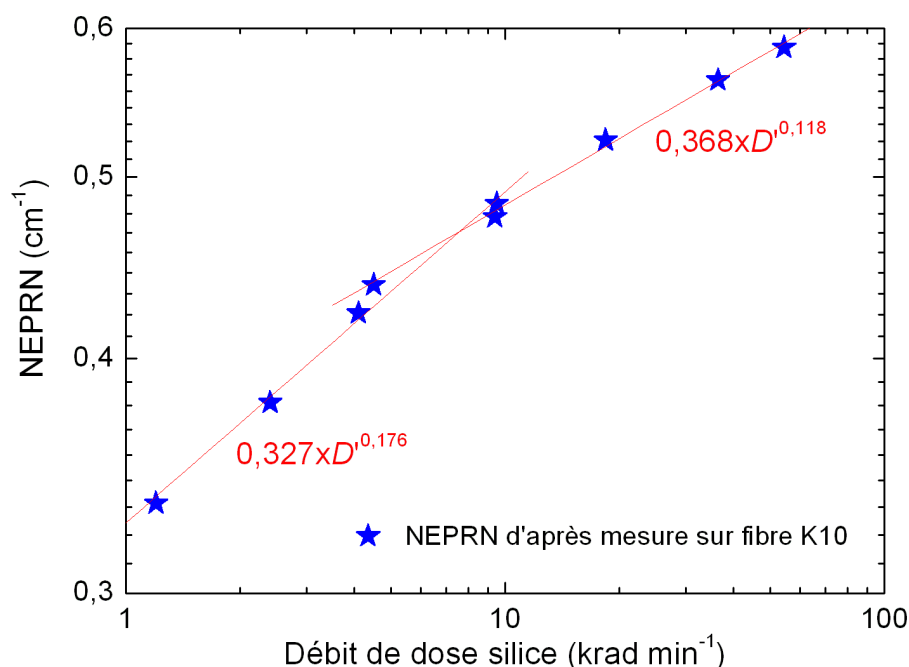


FIGURE 4.14 – Niveaux d'équilibre du PRN de la fibre K10, tirés de la Figure 4.13, en fonction du débit de dose et ajustements par morceaux

4.1.5 Le cas d'une fibre dopée erbium

Nous comparons ici l'étude précédente, menée sur des FDY, aux résultats fournis par des expériences similaires sur des Fibres Dopées Erbium (FDE). Les FDE sont les fibres amplificatrices les plus décrites (les amplificateurs à fibres erbium sont désignés par l'acronyme anglais bien connu "EDFA"). Elles ont été largement "popularisées" par le rôle crucial qu'elles ont joué dans le développement des réseaux terrestres de télécommunications optiques opérant à 1550 nm. Concernant le développement des amplificateurs fibrés en milieux sévères, notamment pour le domaine aérospatial, la technologie utilisant les FDE a de fait fait figure de candidate naturelle de sorte que la tenue aux radiations des FDE et des EDFA a été abondamment examinée depuis presque 25 ans, bien plus que celle des FDY. Grâce à ce relatif recul, l'exploitation des EDFA en vol spatial a déjà débuté dans les gyroscopes à fibre optique ("fiber optic gyroscopes"). Les FDE représentent donc en quelque sorte une technologie de référence et il est légitime de comparer le comportement de ces fibres actives "standard" avec celui des FDY.

Malgré les nombreux travaux dédiés au comportement des FDE sous radiation, et bien que l'exploitation en vol des EDFA ait débuté, il faut bien reconnaître que les mécanismes présidant à leur dégradation/guérison demeurent pour l'essentiel mal compris. Tout comme pour les FDY, il est admis que leur performance est affectée par l'apparition de pertes induites résultant de la formation de centres colorés sous l'effet de réactions d'ionisation. Une autre similarité avec les FDY réside dans le fait que la pompe, dont la longueur d'onde est le plus souvent de 980 nm (comme pour le pompage dans le cœur des FDY), participe là encore à diminuer l'atténuation radio-induite (l'efficacité de ce PB dépendant de la puissance de pompe).

En fait, la différence majeure entre FDY et FDE concerne le PN, puisque les FDE ne souffrent pas de cette dégradation photo-induite. Plusieurs explications peuvent être apportées à cela. On peut en premier lieu proposer que les queues des bandes d'absorption induites, principalement centrées dans le domaine UV-visible, ne s'étalent pas assez dans le proche IR pour affecter l'absorption du signal (1550 nm) comme ce peut être le cas dans les FDY (signal à 1064 nm typiquement). La portée de cette explication simple est toutefois limitée par le fait que la pompe, à 980 nm dans les deux cas, subit une perte induite dans les FDY (voir tous les résultats précédents) mais pas dans les FDE. Une autre explication possible s'inspire du mécanisme coopératif à l'origine du transfert de charge et du PN retenu pour les FDY. Si, à l'instar des FDY, le PN des FDE résultait lui aussi d'un transfert de charge, il faudrait sous pompe une désexcitation coopérative de plusieurs ions Er^{3+} excités pour fournir l'énergie suffisante à une telle transition. Or, la désexcitation d'un ion Er^{3+} n'émet qu'une énergie de 0,8 eV environ, contre 1,2 eV pour un ion Yb^{3+} . Si le transfert de charge requerrait une énergie comparable pour les deux TR, cela signifierait qu'il devrait mobiliser un effet coopératif impliquant plus d'ions excités dans les FDE que dans les FDY. Il s'en trouverait de fait bien moins probable. Il est difficile d'estimer l'importance de cette seconde contribution à l'absence de PN dans les FDE, car les questions de transfert de charge dans les fibres dopées erbium n'a, à notre connaissance, pas été étudié. Les recherches de l'équipe sur le sujet, qui s'inscrivent dans la continuité de notre projet sur les FDY, ne sont pas assez abouties pour le moment pour confirmer définitivement son implication. Mentionnons tout de même que les premiers travaux de l'équipe sur les FDE ont révélé récemment de manière tout à fait originale la disparition d'une partie des ions Er^{3+} sous irradiation ionisante,

très certainement pour former des ions Er^{2+} [200]. Cela n'avait jamais été rapporté malgré la somme de travaux dédiés aux FDE sous rayonnements. Cette similarité remarquable avec la réduction radio-induite des ions Yb^{3+} en ions Yb^{2+} dans les FDY supporte l'idée d'un parallèle très marqué entre les mécanismes opérant dans les FDY et les FDE. Elle souligne en particulier la pertinence de l'idée d'un transfert de charge des ions Er^{3+} , puisque ce dernier conduirait à la formation d'un ion Er^{2+} (et d'un trou piégé).

Bien que l'effet bénéfique de la pompe sur le RN des FDE est bien connu, aucun effort évident n'a été accompli pour proposer une caractérisation appropriée de ce PB par la pompe. En fait, la grande faiblesse des études publiées jusqu'à présent réside dans les longueurs de fibre utilisées qui compliquent ou empêchent toute compréhension fondamentale. Pour des raisons de cohérence par ailleurs bien légitimes, la priorité des travaux a constamment été d'utiliser des longueurs de FDE comparables aux longueurs de service, en pratique plusieurs mètres (1 à 3 mètres). La Figure 4.15 montre par exemple la distribution simulée de la pompe résultant du couplage d'une puissance $P_{\text{in}} = 100$ mW dans 2 m d'une fibre commerciale Er-80 en l'absence de signal injecté.

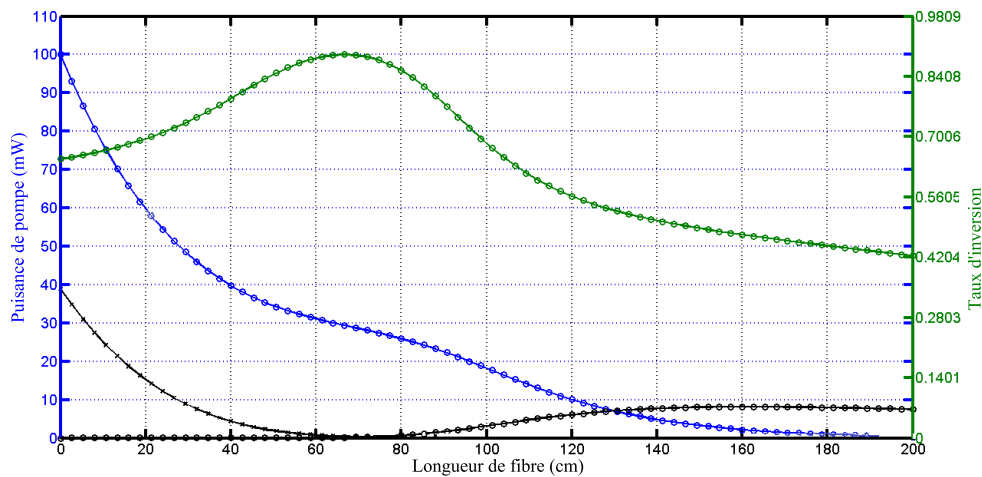


FIGURE 4.15 – Distribution de la puissance de pompe (courbe bleue), des puissances ASE co- et contra-propagatives (courbes noires) et du taux d'inversion des ions Er^{3+} (courbe verte) le long d'une fibre Er80 (n-Light Liekki) de longueur 2 m pompée à 980 nm avec une puissance d'entrée $P_{\text{in}} = 100$ mW (en $x=0$). Courbes simulées à l'aide de l'utilitaire librement téléchargeable "FiberAmplifierToolbox" [215]

Comme Yb1200, la fibre Er80 est fabriquée par n-Light (Liekki). Elle est vendue comme une FDE présentant une très forte teneur en erbium, conçue pour la réalisation de lasers fibrés et d'EDFA. La distribution du taux d'inversion des ions Er^{3+} , ainsi que les puissances des ASE co- et contra-propagatives sont également reportées sur cette figure. Pour de telles longueurs, la puissance de pompe est très inhomogène le long de la fibre de sorte que le PB qui pourrait être étudié d'après la mesure de l'atténuation radio-induite serait intégré sur toute la longueur. En plus de la puissance de pompe injectée, il dépendrait nécessairement de la longueur de fibre qui conditionne les profils de puissances d'ASE et donc aussi celui de l'inversion et de la puissance de pompe... Il est donc clair que de tels dispositifs, qui introduisent

la longueur de la FDE comme un paramètre extrinsèque déterminant l'effet que l'on cherche à caractériser, ne sont pas adaptés pour une étude fondamentale de l'action intrinsèque de la pompe. Pour souligner à quel point le rôle de la pompe n'a pas été traité avec l'attention qu'il mérite dans les travaux sur la dégradation radio-induite des FDE, on peut s'étonner que la valeur de la puissance injectée en entrée n'est pas toujours indiquée [199] ou bien que l'effet de PB n'est pas du tout évoqué dans l'interprétation des résultats [199].

Le banc de PRN mis en place dans ce projet, tel qu'il a été exploité précédemment pour la caractérisation du PRN des FDY, utilise quant à lui des échantillons de fibres très courts (2 cm typiquement). Pour ces derniers, l'ASE est négligeable et la puissance de pompe, tout comme l'inversion, sont distribuées de manière quasi-homogène sur toute la longueur (variation de moins de 0,8 % dans tous nos cas de figure). Dans ces conditions, l'effet de la longueur de fibre sur l'efficacité mesurée du PB est très largement réduit. Le seul paramètre déterminant est alors la puissance injectée P_{in} qui donne en fait la puissance dans toute la fibre. Pour compléter de manière plus fondamentale la riche littérature déjà existante sur la dégradation radio-induite des FDE, nous avons donc conduit des tests de commutation de débits de dose sous irradiation continue en y soumettant, comme pour les FDY, un court échantillon de fibre. Les résultats typiques sont illustrés sur la Figure 4.16 pour la fibre Er80 (n-Light).

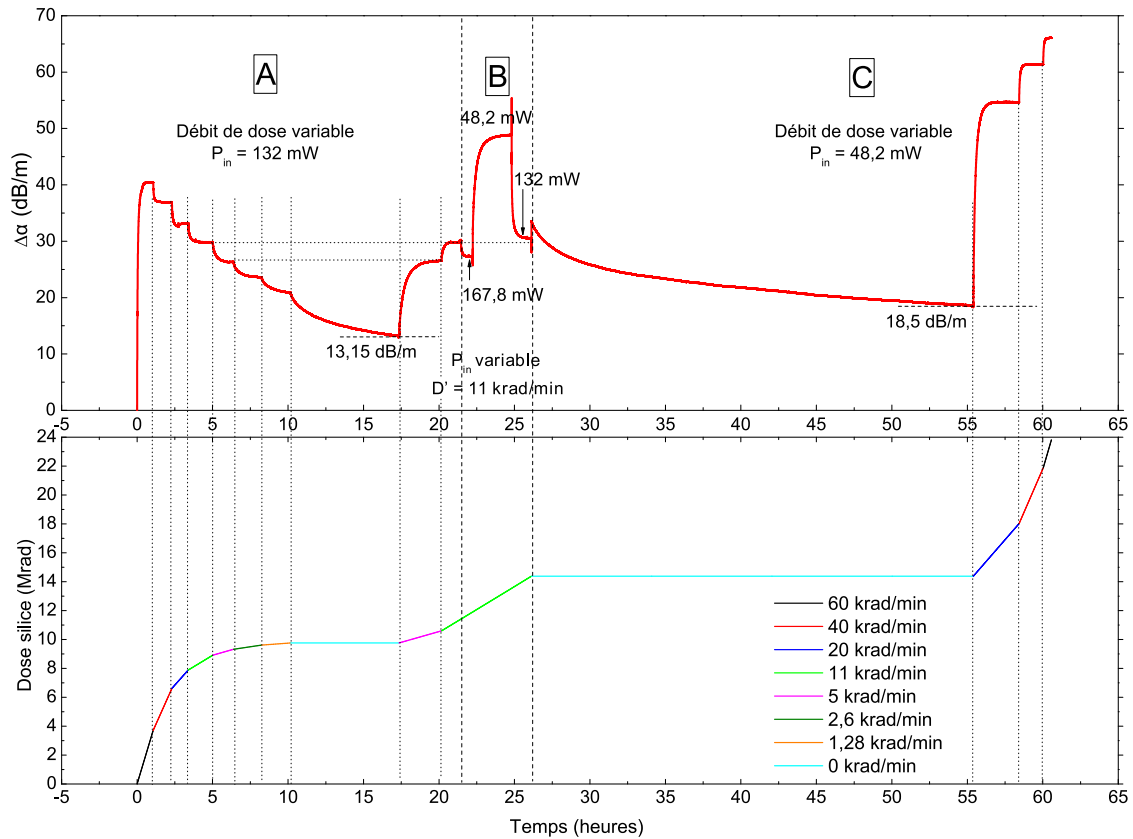


FIGURE 4.16 – Évolution à 980 nm de l'atténuation photo-radio-induite (en haut) et de la dose totale absorbée (en bas) dans la fibre Er80 lors d'une expérience de commutations de débits de dose pour diverses puissances de pompe

Pour cette expérience, un échantillon unique de Er80 a été soumis à un pompage et une irradiation continus pendant presque 3 jours. Les valeurs du débit de dose ou de la puissance de pompe ont été commutées à plusieurs reprises (voir les valeurs sur la Figure 4.16). Comme précédemment (Figure 4.13), la partie supérieure de la figure montre l'évolution de l'atténuation radio-induite à 980 nm en fonction du temps pour les divers couples débit/puissance pompe. La partie inférieure retrace quand à elle l'accumulation de la dose ionisante totale absorbée par l'échantillon tout au long du test. On peut distinguer 3 phases dans le déroulement de l'expérience, matérialisées par les zones A, B et C.

- dans la région A, la puissance de pompe a été appliquée et conservée constante ($P_{\text{in}} = 132 \text{ mW}$). Le débit de dose a d'abord été fixé à 60 krad.min^{-1} avant d'être diminué pas paliers à 40, 11, 5, 2,6 et 1,28 et même 0 krad.min^{-1} (rayons X stoppés dans ce dernier cas) puis d'être de nouveau augmenté à 5 et 11 krad.min^{-1} .
- dans la région B, le débit de dose a été fixé ($\dot{D} = 11 \text{ krad.min}^{-1}$) et c'est désormais la puissance de pompe qui, partant de 132 mW , a été portée à $167,8 \text{ mW}$ puis diminuée à $48,2 \text{ mW}$ avant d'être enfin ramenée à 132 mW .
- à l'entrée de la zone C, la puissance de pompe a été de nouveau modifiée et ajustée à 48 mW . Le débit de dose a été maintenu nul (pas d'irradiation ionisante) pendant environ 29 h avant de procéder à des irradiations à $\dot{D} = 20, 40$ et 60 krad.min^{-1} .

Chaque couple (P_{in}, \dot{D}) a été appliqué suffisamment longtemps pour que nous puissions mettre en évidence l'existence d'états d'équilibre de la dégradation. Puisque les FDE ne souffrent pas de PN et qu'elles ne sont par conséquent dégradée que par RN, nous désignons ces états stables par le terme de NERN pour « niveau d'équilibre du radio-noircissement ». Cette dénomination, qui ne fait pas référence au PN, ne doit pas masquer le fait que la pompe n'est pas neutre dans l'évolution de la dégradation : puisque les NERN sont variables, ils ne correspondent pas à une saturation et il est donc évident que la pompe participe à blanchir le RN des FDE. La compétition en RN et PB est d'ailleurs bien révélée par le fait que les NERN augmentent avec le débit de dose (à puissance de pompe fixe) et qu'ils diminuent quand la puissance de pompe croît (à débit fixe).

De manière identique à ce qu'a montré la Figure 4.13 pour les FDY, la dégradation de la FDE peut être commutée d'un NERN à un autre, de manière complètement réversible, par un changement de P_{in} ou \dot{D} . Entre autres conséquences, on peut donc là encore assister à une diminution de la dégradation en dépit de la hausse continue de la dose totale absorbée. Nous pouvons également noter que les NERN ne dépendent que du couple débit/puissance pompe, mais en aucun cas de l'historique radiatif et notamment de l'état de dégradation initial (les lignes horizontales en trait pointillés de la Figure 4.16 relient les NERN identiques). A titre d'exemple, le couple ($P_{\text{in}} = 132 \text{ mW}, \dot{D} = 11 \text{ krad.min}^{-1}$) a été réalisé à 3 reprises à partir de différents niveaux de dégradation et de dose totale cumulée : 2 fois dans la région A et une fois dans la zone B. Il produit pourtant toujours le même NERN aux environs de 30 dB/m ($0,07 \text{ cm}^{-1}$).

En l'absence d'irradiation ionisante (zones A et C), la dégradation tend bien vers une valeur stabilisée, mais pas vers zéro comme on pourrait s'y attendre en l'absence de PN (NEPN proche de zéro). L'état de dégradation stable atteint dans ce cas ne correspond donc pas à un NEPN. D'ailleurs, sur la Figure 4.16, ce niveau stable semble croître entre les zones A et C (environ $13,1$ et $18,5 \text{ dB/m}$ respectivement), alors que la puissance de pompe pour lequel il est obtenu est plus petite dans la

zone C (48,2 mW contre 132 mW dans la zone A). Cette tendance est bien contraire à celle qui caractérise le PN puisque le NEPN croît nécessairement avec la puissance de pompe. Nous avons examiné en détail le PN de la fibre Er80 en pompant, selon le même dispositif expérimental, un échantillon vierge non dégradé (état initial de 0 dB/m) à $P_{\text{in}} = 132$ mW. Comme attendu pour une FDE, le NEPN obtenu est très faible, voisin de 0,87 dB/m. Cette valeur est très en deçà du niveau stable de 13,1 dB/m atteint dans la zone A, sous la même puissance de pompe et en l'absence de rayons X, en partant d'un niveau de dégradation proche de 20 dB/m. Ainsi donc le niveau de dégradation stable obtenu pour un débit de dose nul dépend en particulier de l'état de dégradation initial. Cela fait du cas $\dot{D} = 0$ un cas très particulier. Une explication relativement immédiate aux comportements observés dans ces conditions est la suivante : la pompe ne photo-noircit que très peu la fibre (NEPN très faible partant d'une fibre vierge). Par conséquent, le niveau de dégradation stable atteint sous l'action de la pompe seule à partir d'une dégradation élevée n'est pas un équilibre. Il ne peut résulter que d'une saturation de la guérison photo-induite. Autrement dit, une partie du radio-noircissement ne serait pas "blanchissable". Si on retient que le noircissement s'accompagne de la formation d'ions Er^{2+} et de trous piégés, il peut par exemple exister des états de trous piégés dont l'énergie d'activation est trop élevée pour permettre leur PI directe ou indirecte (libération du trou) par la pompe. Aussi une fraction des centres colorés formés sous irradiation ne pourrait pas être recombinée. Cette hypothèse s'accorde logiquement à nos mesures qui indiquent que, à l'inverse du NEPN, la dégradation sous pompe seule se stabilise à un niveau d'autant plus élevé que la puissance de pompe est faible (13,1 dB/m pour $P_{\text{in}} = 132$ mW dans la zone A, et 18,5 dB/m pour $P_{\text{in}} = 48,2$ mW dans la zone C). L'idée qu'une puissance de pompe plus élevée permet de diminuer la part non-blanchissable du noircissement est en effet tout à fait raisonnable. Comme le montre le modèle de PRN présenté dans la section suivante, il est possible d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les FDY sans qu'il soit nécessaire d'introduire une part non guérissable du noircissement. Ce point constitue une différence majeure entre les FDY et les FDE qui par ailleurs montrent des modalités d'interaction entre la pompe et les radiations ionisantes tout à fait comparables (mêmes couples puissance de pompe/débit de dose déterminant leur NEPRN ou NERN).

Les divers NERN extraits de la Figure 4.16 pour des puissances fixes $P_{\text{in}} = 132$ mW (NERN de la zone A) et $P_{\text{in}} = 48,2$ mW (NERN des zones B et C) sont portés en fonction du débit de dose sur la Figure 4.17. Les données sont à nouveau bien décrites par une loi de type puissance avec un exposant proche de 0,17 qui semble peu dépendant de la puissance de pompe. Les NERN tirés de la région B à un débit fixe $\dot{D} = 11$ krad.min⁻¹ présentent une décroissance en fonction de la puissance de pompe qui peut elle aussi être ajustée avec une loi de puissance pour un exposant de -0,48. Une croissance de l'atténuation radio-induite avec le débit de dose selon une loi de puissance pourrait passer pour un résultat peu original. En effet, une variation de la dégradation de la forme $\dot{D}(1-f)D^f$, où D est la dose et f un exposant (proche de 0,8 dans [19]) a souvent été rapportée ou utilisée dans la littérature. Il existe cependant une différence fondamentale entre cette forme et l'évolution démontrée sur la Figure 4.17, puisque nous traitons ici des NERN qui, en qualité de niveaux d'équilibre sous irradiation, ne dépendent absolument pas de la dose.

Nous établissons ainsi que le $\text{NERN} \propto (\dot{D}_0^{0,17}/P_{\text{in}}^{0,48})$, mais avec $\text{NERN} \propto D^0$!

Comme pour le NEPRN des FDY, le NERN des FDE fournit une référence tout à fait pertinente pour évaluer la tenue aux radiations (il fournit un niveau de dégradation maximal sous pompage continu à puissance donnée et offre donc une meilleure marge de sécurité que des niveaux inférieurs qui de surcroît dépendent de la dose).

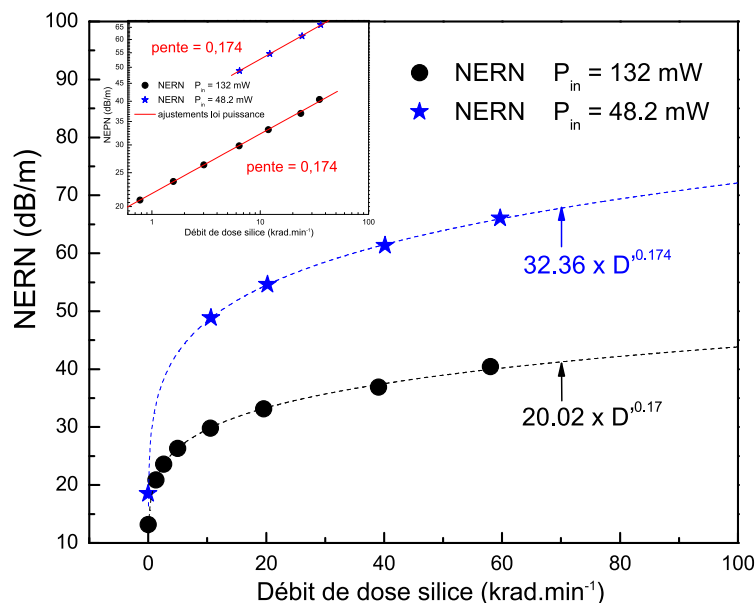


FIGURE 4.17 – Niveaux d'équilibre du RN dans Er80, tirés de la Figure 4.16, en fonction du débit de dose pour des puissances de pompes égales à 132 et 48,2 mW et ajustements en lois puissances. Insert : même courbes en échelles logarithmiques

4.2 Le modèle physique du PRN

Les résultats démontrés précédemment sur des échantillons courts de FDY et FDE, et notamment l'existence des niveaux d'équilibre (NEPRN pour les FDY ou NERN pour les FDE), ne pourraient pas être établis au travers d'expériences utilisant des fibres plus longues, représentatives des conditions de service. Comme l'illustre la Figure 4.15 pour les FDE, et il en est de même pour les FDY, la distribution de la puissance de pompe est très inhomogène dans une fibre longue pompée dans une seule direction (cas le plus courant dans les expériences rapportées dans la littérature). A puissance de pompe injectée et débit de dose fixés, les régions des FDY "longues" soumises aux plus fortes puissances de pompe (du côté de l'injection) se dégradent peu grâce à un PB important. Leur NEPRN est faible et il est atteint rapidement. A l'inverse, la puissance de pompe est dès le départ plus faible dans les zones distantes de l'injection qui bénéficient dès lors d'un PB moins efficace. Dans ces régions, le NERN est par conséquent plus élevé, et surtout il ne peut être atteint que plus lentement. Cette différence de dégradation, tant en ce qui concerne les niveaux d'équilibres que les cinétiques transitoires, ne peut que se renforcer au cours du temps. Le développement d'une dégradation plus élevée implique en effet la formation d'un plus grand nombre de centres colorés et donc une perte grandissante de puissance de pompe, ce qui réduit continûment la part disponible pour le PB. On peut dire qu'au cours de l'expérience, le PRN des régions les plus éloignées de l'injection croît de plus

en plus lentement vers un niveau d'équilibre de plus en plus haut. La stabilisation de la dégradation dans ces régions est en quelque sorte indéfiniment repoussée. Les atténuations photo–radio–induites mesurées sur des fibres longues intègrent nécessairement les atténuations "locales" tout au long de la fibre, y compris aux points situés à l'opposé de l'injection. On peut donc comprendre qu'elles ne présentent pas de stabilisation à l'échelle de temps couverte par l'acquisition des données.

Seule l'utilisation d'échantillons courts le long desquels la puissance de pompe est initialement uniforme et donc contrôlée permet la mise en évidence rapide des NEPRN (FDY) ou NERN (FDE). A défaut de reproduire les longueurs d'intérêt pour les applications visées, l'objectif de ces expériences était bien d'élucider les mécanismes se rapportant à l'action de la pompe sous une puissance donnée. L'approche défendue est en effet d'étudier les processus élémentaires pour en déduire un modèle physique justifié et validé qui pourrait, dans une étape ultime, être implémenté dans un modèle d'amplificateur fibré de plusieurs mètres pour fournir un outil de simulation prédictif.

Dans le cadre d'une démarche d'investigation fondamentale, cette vision est plus naturelle que celle qui consiste à caractériser d'emblée des fibres de longueurs réalistes. Les pertes "intégrées" mesurées sur ces fibres, tout comme leur évolution, dépendent notamment de la longueur de fibre considérée. Il est donc extrêmement difficile de remonter par ce biais à des interprétations simples et aux mécanismes locaux. En fait, les tests sur fibres longues relèvent plutôt d'une démarche de "qualification" que d'une étude fondamentale. Leur portée prédictive est quasiment nulle. L'ambition première de cette partie est de proposer un modèle inspiré par l'ensemble des mécanismes élémentaires déduits :

- de l'étude du PN et du RN. Ils ont été argumentés d'après les caractérisations menées en TL (résolue spectralement ou non, méthode de la montée initiale), les résultats de spectrophotométrie (RIA notamment) ou encore de guérison thermique (croisement des données TL et RIA). Ces études "post–mortem" (caractérisations conduites après l'irradiation sur des préformes) ont permis de dégager la nature des défauts radio–induits (notamment en fonction de la composition), les mécanismes de blanchiment (révélant de fait ceux du noircissement), les énergies d'activation thermique ...
- de l'étude du PRN qui de manière complémentaire, a permis de mettre en évidence le rôle primordial de la pompe dans le développement de la dégradation. Cette approche "en ligne" (caractérisation menées pendant l'irradiation et le pompage de fibres optiques) a clairement démontré l'interaction entre les effets photo–induits et radio–induits et l'existence d'états d'équilibre du noircissement ne dépendant que du débit de dose et de la puissance de pompe.

Le second objectif est de démontrer que ce modèle est capable de rendre compte des comportements observés en ligne. Les prédictions issues du modèles seront donc comparées – à fins de validation – aux données expérimentales relatives au PN et au PRN sur échantillons de fibres courtes.

4.2.1 Présentation du modèle local retenu

Le modèle que introduisons ci–dessous est une version minimale. Il ne s'agit pas d'intégrer l'ensemble des mécanismes discutés suite aux caractérisations expérimentales ou tous les niveaux de pièges identifiés comme centres colorés, en fonction de la composition. Par le terme "minimal", nous signifions que seuls les mécanismes les plus fondamentaux autour de l'ytterbium sont inclus, *i.e.* ceux qui sont strictement nécessaires à la repro-

duction théorique des comportements observés. Cela laisse de multiples opportunités de raffinement. Parmi l'ensemble des conclusions tirées de notre étude, les grands processus rationalisés dans les descriptions schématiques et mathématiques présentées ci-dessous sont relatifs au fait que :

- le PN résulte d'un transfert de charge des ions Yb^{3+} . Cette transition produit des ions Yb^{2+} et des trous piégés. L'énergie nécessaire ce type d'ionisation est tirée d'un photon virtuel émis par la désexcitation coopérative de 3 ions Yb^{3+} excités. L'énergie produite par ces 3 émissions à 1064 nm est d'environ 3,5 eV. En supposant que le transfert de charge a lieu depuis l'état excité d'un quatrième ion Yb^{3+} (d'énergie 1,27 eV, voir diagramme de configuration de la Figure 1.50), cela correspond à une énergie de 4,77 eV environ. Cette énergie est située dans la première bande de transfert de charge centrée en 5,3 eV (*cf.* Figure 3.25). Les processus coopératifs impliquant plus d'ions ytterbium permettraient une absorption à une énergie plus centrale, et donc plus efficace, dans la première bande de transfert de charge. Ils sont toutefois moins probables et donc négligés dans cette version minimale du modèle
- l'absorption induite résulte essentiellement des centres colorés formés par les états de trous piégés. Cette hypothèse est raisonnable dans le cas des pertes induites dans le domaine du proche IR, l'absorption des ions Yb^{2+} étant surtout située dans le visible (> 3 eV, Figure 3.31)
- photo- et radio-noircissement impliquent les mêmes états de trous piégés et donc les mêmes centres colorés (Figure 1.56). Seules les modalités d'ionisation sont différentes : transfert de charge par effet coopératif pour le PN, création de paires électrons-trous bande à bande pour le RN
- les états de trous piégés peuvent par exemple être liés à des centres Si-E' ou des centres AlOHC en présence d'aluminium. Les énergies d'activation thermique de ces niveaux ont été situées précédemment dans l'intervalle 1–1,2 eV. En toute généralité, la nature des pièges à trous n'est pas précisée dans le modèle minimal. Comme nous avons montré que la recombinaison des ions Yb^{2+} avait principalement lieu lors d'un pic de dépiégeage de trous à environ 350°C par TL (Figure 3.16), nous ne retenons par simplicité qu'un seul type de pièges à trous, c'est à dire un seul niveau d'états piégés dans la bande interdite. En accord avec les observations effectuées lors des expériences de commutation de débit de dose, le dépiégeage thermique depuis ces niveaux est négligé
- si les trous libérés dans la BV par la radiation ionisante se piègent pour former les centres colorés, les électrons injectés dans la BC se piègent préférentiellement sur les ions Yb^{3+} , formant un état électronique piégé sous forme d'un ion Yb^{2+} . Cet état ne peut disparaître que par recombinaison d'un trou (reformation d'un ion Yb^{3+}), pas par dépiégeage. Ces hypothèses sont conformes au mécanisme déduit des analyses spectrales de la TL (comparaisons des échantillons K04, K10, M11)
- la pompe est capable de photo-blanchir le PN et le RN. Ce processus correspond au dépiégeage des trous par PI. Comme l'énergie d'activation thermique des états de trous piégés principaux a été estimée entre 1 et 1,2 eV, la PI ne peut se faire de manière significative que par des photons présentant environ 2 fois cette énergie d'activation, soit 2 à 2,4 eV. Par conséquent, les photons de pompe (980 nm, 1,27 eV) ne sont individuellement pas assez énergétiques pour produire un PB efficace. Dans ces conditions, on peut supposer que la PI se fait soit au travers d'une absorption à 2 photons de pompe (2,54 eV), soit de nouveau par un mécanisme de désexcitation coopérative de 2 ions Yb^{3+} excités fournissant un photon virtuel autour de 2,48 eV

(luminescence coopérative). C'est la seconde hypothèse qui est retenue ci-dessous, car la luminescence coopérative est importante dans les fibres testées qui contiennent une grande quantité d'ytterbium (*cf.* Figure 4.4b). Elle est également étayée par le fait qu'il a récemment été montré que les ions Yb^{3+} transfèrent effectivement de l'énergie vers les centres colorés [216, 217]. Signalons tout de même que le choix de la première possibilité (absorption à 2 photons) ne change pas radicalement les comportements prédits par le modèle. Seuls les cas de forte conversion des ions Yb^{3+} en ions Yb^{2+} , correspondant à des cas de forts remplissage de pièges à trous (dégradation presque saturée), sont sensibles à cette variante. Il s'agit toutefois de situations extrêmes qui ne correspondent en rien à la majorité des conditions pratiques.

L'ensemble des mécanismes retenus est résumé de manière schématique sur la Figure 4.18 sous la forme d'un schéma de niveaux.

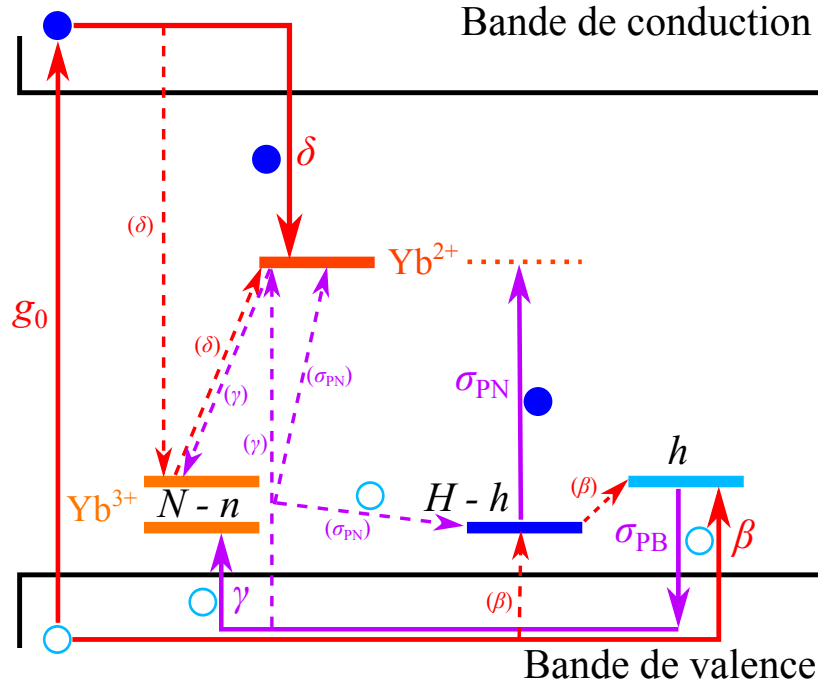


FIGURE 4.18 – Schéma des niveaux d'énergie pour les transitions liés aux rayonnements ionisants en rouge et liés à la pompe en violet, utilisées dans le modèle d'après Mady *et al.* [218]

L'irradiation ionisante, responsable du RN, crée les paires électrons–trous suivant un taux de génération g_0 représentatif du débit de dose supposé constant (g_0 en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$). La dose totale ionisante délivrée au système est donc représentée par la quantité $N_P = g_0 \times t_{irr}$, où t_{irr} est la durée de l'irradiation. Le produit N_P est en fait égal à la densité totale de paires créées ; il s'exprime en cm^{-3} . Les électrons injectés dans la BC peuvent se piéger sur les ions Yb^{3+} , dont la densité initiale est notée N , pour former une densité n d'ions divalents. La densité courante d'ions Yb^{3+} est donc $(N - n)$. Le coefficient de piégeage des électrons est noté δ . Les trous de la BV peuvent se piéger sur des pièges à trous (donc centres à électrons), dont la densité initiale est notée H , pour former des

états de trous piégés. La densité de ces derniers est h , de sorte que la densité de pièges à trous libres est $(H - h)$. Le coefficient de capture est noté β . Le PN est introduit grâce au processus de transfert de charge des ions Yb^{3+} . Au cours de ce dernier, des trous sont directement transférés depuis les ions vers les centres à électrons pour former le même état de trou piégé que lors du RN (via la capture des trous de la BV, transition β). Le coefficient caractérisant cette transition est noté σ_{PN} . Sur le schéma, où l'échelle verticale implicite correspond comme à l'habitude à l'énergie potentielle des électrons, cette transition est plutôt décrite comme celle d'un électron transféré du centre à électrons vers l'ion Yb^{3+} (*i.e.* vers le niveau de l'ion Yb^{2+} finalement formé). Les transferts de charge de plus haute énergie (deuxième bande de transfert de charge à 6,36 eV sur la Figure 3.25 [136]), se traduisant par le transfert des trous depuis les ions Yb^{3+} dans la BV, sont négligés. Ils requièrent en effet la réalisation de désexcitations coopératives impliquant plus d'ions Yb^{3+} et sont de fait bien moins probables. La PI des états de trous piégés est caractérisée par un coefficient de transition σ_{PB} . Elle est responsable du PB. Les trous relâchés par ce biais dans la BV peuvent se recombiner avec les ions Yb^{2+} pour reformer des ions Yb^{3+} . Le coefficient associé à cette transition est noté γ .

Conformément aux hypothèses formulées, un seul type de pièges à électrons (Yb^{3+}) et de pièges à trous (niveaux H) est considéré. Aucun dépiégeage thermique n'est par ailleurs envisagé. Un modèle raffiné, et donc plus réaliste, nécessiterait notamment de prendre en compte une distribution de niveaux de pièges à trous et à électrons adaptée à la composition de la fibre (en s'appuyant par exemple sur celles que nous avons caractérisées). Cela est hors de propos ici, car nous cherchons simplement à démontrer que les processus décrits sur la Figure 4.18 suffisent à eux seuls à rendre compte des observations expérimentales majeures : existence des niveaux d'équilibre NEPN et NEPRN ne dépendant que de la puissance de pompe et du débit de dose ... Les perfectionnements éventuels serviraient surtout à affiner les cinétiques prédites par le modèle pour en améliorer l'adéquation avec les cinétiques expérimentales.

4.2.2 Mise en équations et adimensionnement

Les transitions de la Figure 4.18 s'entendent en un point donné de la fibre, pour une puissance de pompe et donc un taux d'inversion des ions Yb^{3+} donné. Elles peuvent être "rationalisées" par le système d'équations différentielles non linéaires couplées (4.2)–(4.5) décrivant les évolutions locales des densités d'électrons et de trous dans les bandes et sur les centres–pièges considérés. Ces équations peuvent être résolues numériquement pour simuler le développement du PN seul, du RN seul, ou bien du PRN.

$$\frac{dn_c}{dt} = g_0 - \delta n_c(N - n) \quad (4.2)$$

$$\frac{dn}{dt} = \delta n_c(N - n) + \sigma_{PN} \frac{x_{inv}^4 (N - n)^4}{\tau^3} (H - h) - \gamma h_v n \quad (4.3)$$

$$\frac{dh}{dt} = \beta h_v (H - h) + \sigma_{PN} \frac{x_{inv}^4 (N - n)^4}{\tau^3} (H - h) - \sigma_{PB} \frac{x_{inv}^2 (N - n)^4}{\tau^3} N_v h \quad (4.4)$$

$$\frac{dh_v}{dt} = g_0 - \beta h_v (H - h) + \sigma_{PB} \frac{x_{inv}^2 (N - n)^2}{\tau^2} N_v h - \gamma h_v n \quad (4.5)$$

Dans (4.2)–(4.5), n_c et h_v sont les densités d'électrons dans la BC et de trous dans la BV, respectivement. La variable x_{inv} représente le taux d'inversion, c'est par son intermédiaire que la puissance de pompe intervient dans le modèle. τ est la durée de vie de l'état excité des ions Yb^{3+} , de l'ordre de la milliseconde, et N_v est la densité équivalente d'états dans la BV. Puisque nous considérons que le transfert de charge requiert la désexcitation coopérative de 3 ions Yb^{3+} , la fréquence de cette émission est supposée proportionnelle au terme $f_c = [x_{inv}(N - n)/\tau]^3$. L'énergie libérée de cette façon doit encore être absorbée par un quatrième ion Yb^{3+} excité pour déclencher le transfert de charge, ce qui a lieu avec une probabilité proportionnelle à la densité d'ions excités $x_{inv}(N - n)$. Ce dernier terme est multiplié par f_c pour obtenir la fréquence totale de PN en $x_{inv}^4(N - n)^4/\tau^3$ reconnaissable dans le second membre des Equations (4.3) et (4.4). Le PB étant censé résulter d'une désexcitation coopérative à 2 ions, nous estimons que sa fréquence obéit de manière analogue à une loi en $x_{inv}^2(N - n)^2/\tau^2$ (voir équations (4.4) et (4.5)). Il a été montré récemment que la durée de vie τ des ions ytterbium excités diminuait continûment au cours du noircissement [216, 217]. Cela été interprété par l'existence d'un transfert d'énergie depuis les ions excités vers les centres colorés, en toute cohérence avec l'hypothèse que nous faisons sur l'origine de l'énergie nécessaire à la PI des centres à trous. Cette diminution de τ n'est pourtant pas prise en compte dans la version minimale modèle ; elle offre ainsi une opportunité de raffinement supplémentaire. Le taux de génération g_0 s'exprime en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Les coefficients de piégeage et de recombinaison β , δ , et γ , qui résultent du produit d'une section efficace (en cm^2) avec une vitesse thermique (en $\text{cm}.\text{s}^{-1}$), s'expriment quant à eux en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. Les termes σ_{PN} et σ_{PB} jouent le rôle de facteur de proportionnalité vis à vis des fréquence de PN et de PB justifiées précédemment. Bien qu'ils incluent nécessairement des sections efficaces (d'absorption dans la bande de transfert de charge et de PI, respectivement), ils répondent aussi d'autres multiples facteurs de sorte qu'ils s'expriment en $\text{cm}^{12}.\text{s}^2$ pour σ_{PN} et en $\text{cm}^9.\text{s}^1$ pour σ_{PB} . Pour s'affranchir des questions dimensionnelles et faire ressortir les quelques compétitions qui déterminent le système, sous forme de rapports de paramètres physiques, un traitement des équations sous forme adimensionnée s'impose.

Parmi les stratégies de normalisation possibles, nous avons suivi celle qui résulte des définitions des grandeurs sans dimension suivantes :

- temps réduit :

$$\xi = \beta N t$$

- débit de dose réduit :

$$R = \frac{g_0}{\beta N^2}$$

- la dose réduite est donc :

$$D = \frac{N_P}{N}$$

Elle mesure la densité totale de paires électrons–trous créées relativement à la densité initiale des ions Yb^{3+}

- rapport des densités initiales de pièges à électrons (Yb^{3+}) et à trous :

$$r = \frac{N}{H}$$

- rapport représentant la compétition entre piégeage et recombinaison des trous :

$$\alpha = \frac{\beta}{\gamma}$$

- rapport représentant la compétition entre le piégeage des électrons (formation des ions Yb^{2+}) et la recombinaison des trous (reformation des ions Yb^{3+}) :

$$\theta = \frac{\delta}{\gamma}$$

Nous avons également adimensionné les diverses populations en les mesurant par rapport aux densité de centres :

$$u_c = \frac{n_c}{N}, \quad \varphi = \frac{n}{N}, \quad u = \frac{h}{H}, \quad u_v = \frac{h_v}{H}$$

D'après ces définitions, φ et u définissent les taux de remplissage des pièges à électrons et à trous respectivement. En particulier, φ donne donc le taux de conversion d'ions Yb^{3+} en ions Yb^{2+} . Avec ces paramètres, les équations (4.2)–(4.5) s'écrivent désormais :

$$\frac{du_c}{d\xi} = R - \frac{\theta}{\alpha} u_c (1 - \varphi) \quad (4.6)$$

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{\theta}{\alpha} u_c (1 - \varphi) + \frac{\eta_{PN}}{r} (1 - \varphi)^4 (1 - u) - \frac{1}{\alpha r} u_v \varphi \quad (4.7)$$

$$\frac{du}{d\xi} = \frac{u_v}{r} (1 - u) + \eta_{PN} (1 - \varphi)^4 (1 - u) - \eta_{PB} (1 - \varphi)^2 u \quad (4.8)$$

$$\frac{du_v}{d\xi} = rR - \frac{u_v}{r} (1 - u) + \eta_{PB} (1 - \varphi)^2 u - \frac{1}{\alpha} u_v \varphi \quad (4.9)$$

Les coefficients de PN et de PB réduits apparaissant dans les équations (4.8) et (4.9) s'expriment sous la forme :

$$\eta_{PN} = \frac{\sigma_{PN} x_{inv}^4 N^3}{\beta \tau^3} \quad \text{et} \quad \eta_{PB} = \frac{\sigma_{PB} x_{inv}^2 N N_V}{\beta \tau^2}$$

En pratique, le modèle rend compte de la dégradation au travers de la quantité de centres colorés formés, c'est à dire de la densité de trous piégés h ou du taux d'occupation des pièges à trous u . Ces quantités sont directement proportionnelles au coefficient d'atténuation induite $\Delta\alpha$. Ce sont elles qui peuvent être confrontées aux données expérimentales (RIA par exemple). De manière générale, les solutions des équations (4.6) – (4.9) doivent être recherchées numériquement. Nous avons pour cela utilisé le logiciel libre Scilab. Les états stationnaires, obtenus en annulant les dérivées, peuvent être en partie résolus analytiquement. En fait, seules les dégradations stationnaires de faible niveau peuvent être exprimés de manière explicite. Elles correspondent à des cas où le remplissage des pièges est faible, *i.e.* où le taux de conversion des ions Yb^{3+} en ions Yb^{2+} est petit, c'est à dire $u \ll 1$ et $\varphi \ll 1$. Ces situations correspondent heureusement à la majorité des cas pratiques.

4.2.3 Solutions stationnaires : NEPRN et NEPN locaux

Les simulations numériques menées sur des gammes très larges des paramètres déterminants montrent que les populations transitoires dans les bandes n_c et h_v (et donc u_c et u_v) sont toujours, et de loin, négligeables par rapport aux populations n et h (donc φ et u) présentes sur les niveaux de pièges. Une simplification largement justifiée, commode pour les calculs analytiques, consiste alors à supposer $n = h$ ou $u = r \times \varphi$ en termes adimensionnés. Le calcul des états stationnaires à faible niveau de dégradation ($u \ll 1$ et $\varphi \ll 1$) nous a permis de distinguer 2 grands types de solutions stationnaires asymptotiques, notées ci-dessous u_A et u_B , en fonction des rapports $\alpha = \beta/\gamma$ et $r = N/H$. Ces solutions correspondent par définition au NEPRN réduit, donné soit par u_A soit par u_B en fonction des 2 rapports α et r . La Figure 4.19 résume, sous la forme d'un abaque, les domaines asymptotiques de valeurs où chacune des solutions s'applique.

$$u_A = \sqrt{\alpha \frac{\eta_{PN}}{\eta_{PB}} + \alpha \frac{r}{\eta_{PB}} R} \quad (4.10)$$

$$u_B = \frac{1}{2} \frac{\eta_{PN}}{\eta_{PB}} \left[1 + \sqrt{1 + 4\alpha \frac{r}{\eta_{PB}} \left(\frac{\eta_{PN}}{\eta_{PB}} \right)^2 R} \right] \quad (4.11)$$

La solution u_A est celle qui s'applique la plus couramment, puisqu'elle est présente dans toutes les régions de l'abaque. La solution u_B n'est en fait réalisée "*qu'accidentellement*" dans les cas intermédiaires où le taux d'occupation des pièges à trous à l'équilibre, identifié au NERN réduit, est tel que :

$$\alpha \ll \text{NERN} \ll \min(1, r).$$

Quelle que soit la situation, on trouve que le NEPRN théorique est déterminé par le rapport η_{PN}/η_{PB} et par le débit de dose réduit R . Puisque $\eta_{PN} \propto x_{inv}^4$ et $\eta_{PB} \propto x_{inv}^2$, η_{PN}/η_{PB} varie comme le carré du taux d'inversion des ions ytterbium et reflète donc la puissance de pompe. Ainsi, les équations (4.10) et (4.11) permettent de rendre compte de l'un de nos résultats expérimentaux les plus marquants : les seuls paramètres extrinsèques déterminant le NEPRN sont la puissance de pompe et le débit de dose. Le taux initial de remplissage des pièges, et donc le niveau de dégradation initial du système, n'affectent en rien ce NEPRN.

L'équation (4.10), que nous considérons comme la détermination principale du NEPRN, appelle également les discussions ci-dessous :

- **cas du PN pur**, c'est le cas où le débit de dose réduit R est nul. D'après les expressions des coefficients η_{PN} et η_{PB} , cela implique :

$$u_A = \text{NEPN} = \sqrt{\alpha \frac{\eta_{PN}}{\eta_{PB}}} = x_{inv} N \sqrt{\frac{\sigma_{PN}}{\sigma_{PB}} \frac{1}{N_V \tau}} \quad (4.12)$$

Le modèle rend compte dans ce cas d'une propriété expérimentalement établie dans par Jetschke *et al.* [160], et depuis largement admise, en l'occurrence la croissance linéaire du NEPN avec le taux d'inversion des ions Yb^{3+} . Certains autres auteurs ont plutôt rapporté une augmentation quadratique du PN avec l'inversion [219]. Ces deux comportements, a priori contradictoires, peuvent en fait être conciliés au travers de notre modèle. L'hypothèse $R = 0$ conduit en effet, dans les cas plus marginaux où c'est l'équation (4.11) qui s'applique, à un NEPN proportionnel au rapport η_{PN}/η_{PB} et donc à x_{inv}^2 . On peut donc supposer qu'en fonction des fibres

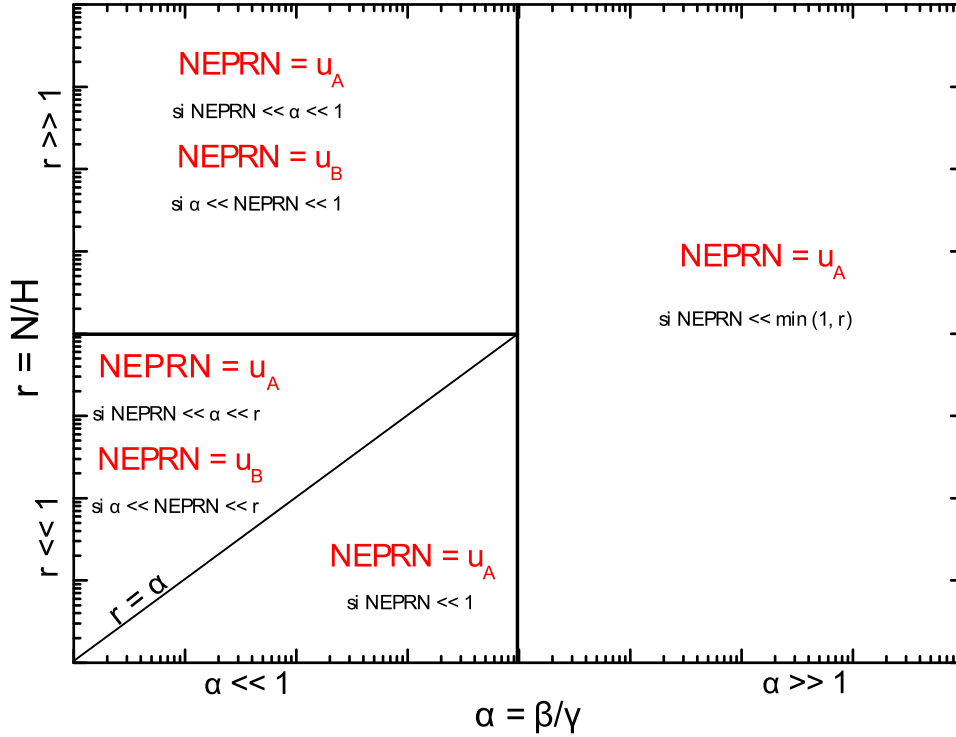


FIGURE 4.19 – Abaque d'affectation des NERN aux déterminations asymptotiques u_A ou u_B en fonction des rapports déterminants $\alpha = \beta/\gamma$ et $r = N/H$

testées, les paramètres α et r propres au matériau "tombent" dans l'une ou l'autre des régions de l'abaque de la Figure 4.19. Les régions d'applicabilité de l'équation (4.10)) étant plus étendues, c'est le plus souvent une dépendance linéaire du NEPN avec l'inversion qui est observée.

- **cas d'un débit de dose élevé.** Lorsque le débit de dose R est suffisamment grand ($R \gg \eta_{PN} / r$), ou bien dans le cas d'un RN pur, l'équation (4.10) prédit que le NEPRN (ou NERN) varie comme :

$$u_A = NEPRN = \sqrt{\alpha \frac{r}{\eta_{PB} R}} \quad (4.13)$$

Cette égalité montre que le NEPRN augmente asymptotiquement comme $R^{0,5}$. Lors des études relatives précédemment, nous avons expérimentalement établi des dépendances du NEPRN en $R^{0,38}$ (fibre K10, irradiations fractionnées Figure 4.11a), en $R^{0,18}$ et $R^{0,12}$ (fibre K10, expérience de commutation de débits, Figure 4.13) et en $R^{0,17}$ (fibre commerciale Er80, expériences de commutation de débits, Figure 4.16). Ces exposants empiriques sont donc inférieurs à 0,5. Pour expliquer cet écart, on peut imaginer que les NEPRN mesurés correspondent à des états de remplissage de pièges pas tout à fait négligeables, contrairement à l'hypothèse $\ll 1$ formulée pour établir les équations (4.10) et (4.11). Cette explication est étayée par la tendance probable à la saturation des NEPRN représentés sur la Figure 4.14. Il faut aussi rappeler que l'exposant théorique de 0,5 est établi pour des fibres infiniment courtes. Le fait que les échantillons utilisés ont en pratique une longueur évidemment non nulle peut aussi contribuer à expliquer que les exposants empiriques sont inférieurs à 0,5. Nos réflexions actuelles nous poussent en effet à penser que l'exposant carac-

térisant la dépendance du NEPRN en fonction du débit de dose diminue avec la longueur, la valeur de 0,5 fournissant une limite pour une fibre "ponctuelle". Dans ce contexte, une dépendance de l'exposant sur la puissance de pompe injectée n'est pas à exclure

- **variation des NEPN et NEPRN avec la puissance de pompe.** Nous avons démontré expérimentalement sur la Figure 4.10 qu'une augmentation de la puissance de pompe s'accompagnait comme prévu d'une augmentation du NEPN mais aussi d'une diminution du NEPRN. Si la première tendance a été expliquée par l'équation (4.12), il faut noter que l'équation (4.13) rend naturellement compte de la seconde. Dans le cas où le terme de RN domine celui du PN, cette équation prévoit en effet qu'à débit R constant le NEPRN diminue comme $\eta_{PB}^{-1/2}$, soit en raison inverse du taux d'inversion x_{inv} et donc de la puissance de pompe.

La Figure 4.20 présente une comparaison des NEPRN calculés par résolution numérique des équations (4.6) – (4.9) avec ceux fournis par l'approximation analytique de l'équation (4.10) qui s'applique pour les paramètres de calcul choisis dans cet exemple : $\alpha = \theta = r = 1$, $\eta_{PN} = 2,56 \times 10^{-13} x_{inv}^4$, $\eta_{PB} = 2,56 \times 10^{-11} x_{inv}^2$ avec $x_{inv} = 20\%$. Elle illustre bien les éléments détaillés ci-dessus en plein accord avec les comportements expérimentaux : croissance linéaire du NEPN avec l'inversion (insert), mais décroissance du NEPRN avec cette inversion à tout débit de dose fixe suffisamment grand. Comme prévu d'après l'hypothèse ayant permis de la démontrer, l'approximation analytique est d'autant plus précise que le niveau de dégradation est bas. Elle fournit tout de même une estimation acceptable du NEPRN jusqu'à des taux de remplissage des pièges et de conversion $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{2+}$ d'environ 20 %.

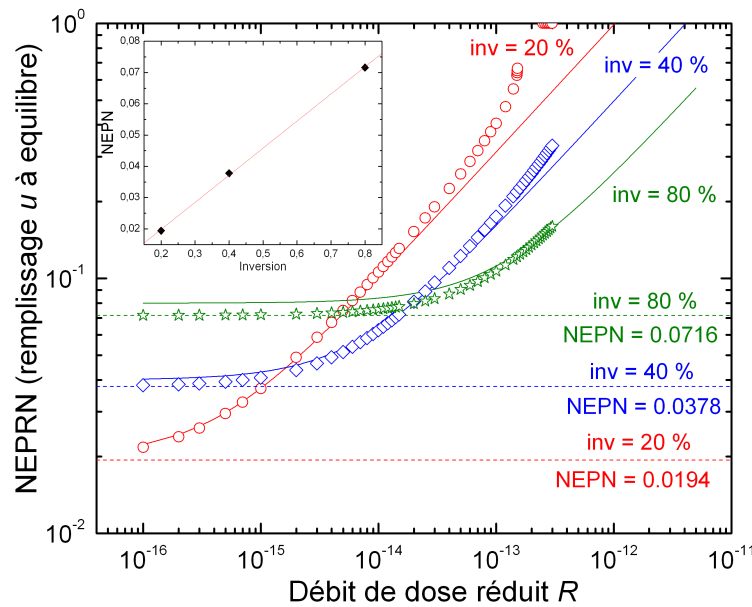


FIGURE 4.20 – NEPRN produits par le modèle en fonction du débit de dose pour différents taux d'inversion. Les valeurs obtenues par simulation numérique (symboles) sont comparées à celles qui sont fournies par l'approximation analytique de l'équation (4.10) (lignes pleines) qui s'applique pour les paramètres de calcul utilisés. Insert : représentation des NEPN correspondant en fonction de l'inversion

4.2.4 Evolutions transitoires et confrontation aux données expérimentales

Après la discussion des états d'équilibre, il convient désormais de présenter des évolutions transitoires du PRN calculées d'après le modèle. Plutôt que de choisir des exemples quelconques, nous avons pour cela reproduit, par simulation, les séquences de mesures ayant conduit aux résultats présentés sur les Figures 4.8 (étude du rôle de la pompe après irradiation à diverses doses), 4.9 (rôle de la pompe pendant l'irradiation), 4.11a (expériences d'irradiations fractionnées) et 4.13 (expériences de commutation de débits). En plus de sa valeur illustrative, cette confrontation des évolutions calculées aux données expérimentales permet de montrer que le modèle est apte à rendre compte des comportements réels dans une large variété de situations.

✧ Simulation des expériences de la Figure 4.8

Pour ce test, le PRN a été simulé à diverses doses ionisantes avant de laisser le système évoluer sous la seule influence de la pompe. Les dégradations calculées sont présentées sur la Figure 4.21, comparable à la Figure 4.8. Dans cet exemple, nous avons utilisé les paramètres suivants : $\alpha = \theta = r = 1$ (cas d'application de l'équation (4.10)), $\eta_{PN} = 2,56 \times 10^{-14} x_{inv}^4$, $\eta_{PB} = 2,56 \times 10^{-14} x_{inv}^2$. Toute combinaison de paramètres physiques produisant ces coefficients adimensionnés conduisent à des évolutions transitoires et des états d'équilibre identiques. Le choix de valeurs différentes pour ces coefficients modifie la cinétique de dégradation et les états d'équilibre, mais pas le comportement général qui demeure toujours qualitativement le même.

Les niveaux de pièges à électrons et trous ont été supposés vides à l'instant initial et la simulation a été démarrée avec $R = 10^{-15}$ et $x_{inv} = 20\%$. Après que le système a atteint la dose visée (dose réduite $D = 0,06$ ou $0,21$ ou $0,45$), le débit R a été annulé et le calcul a été poursuivi avec le même taux d'inversion. Pour autoriser la comparaison avec la Figure 4.8, dont l'ordonnée est exprimée en transmission normalisée, la taux d'occupation des pièges u a été converti en transmission T d'après la relation $T = e^{-(\sigma_{abs} H L \times u)}$ avec $\sigma_{abs} H L = 20$. Cette valeur a été fixée de manière obtenir une mise à l'échelle satisfaisante par rapport aux données de la Figure 4.8 pour la longueur d'onde de sonde (633 nm). L'ordre de grandeur est tout à fait plausible pour une longueur d'échantillon $L = 2$ cm. Sur l'axe des abscisses, le temps a été laissé en unités réduites. Les courbes de la Figure 4.21 sont très similaires à celles de leur pendant expérimental. Elles illustrent toutes les deux le rôle crucial du NEPN en montrant que l'action principale de la pompe suite à l'irradiation ionisante, *i.e.* PN effectif ou PB, dépend de la dose ! Tant que la dose est trop faible pour produire une dégradation supérieure au NEPN, la pompe poursuit le noircissement jusqu'au NEPN au terme de l'irradiation. Dans le cas contraire, elle blanchit le PRN de façon à ramener la dégradation jusqu'au NEPN. Cet effet est reproduit grâce à l'hypothèse faite dans le modèle que photo- et radio-noircissement partagent les mêmes états de trous piégés et donc que la pompe est capable de guérir les deux types de noircissement.

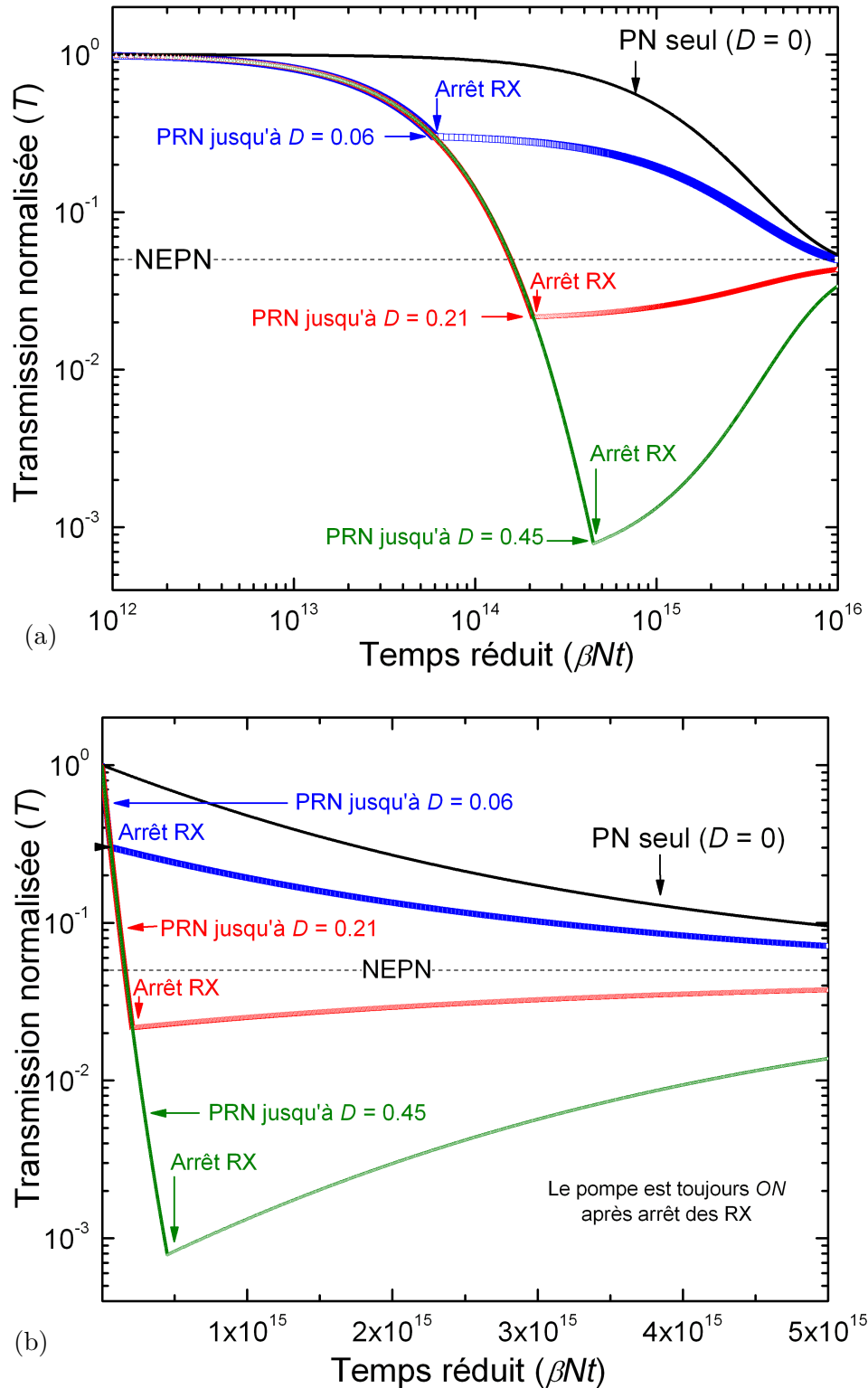


FIGURE 4.21 – Evolutions des transmissions normalisées au cours d'un PRN simulé à diverses doses réduites D . Le système est laissé à la seule action de la pompe au terme de l'irradiation ionisante. Les mêmes résultats sont tracés en échelles linéaires (a) et en représentation logarithmique (b). Cette figure est à comparer avec la Figure 4.8

✧ Simulation des expériences de la Figure 4.9

Après avoir montré le rôle de la pompe après irradiation, nous en arrivons à la simulation de l'expérience réalisée pour mettre en évidence le rôle de la pompe pendant l'irradiation (Figure 4.9). Deux doses ionisantes ($D = 0,025$ and $0,4$) ont été délivrées au système avec et sans pompe (conditions de PRN et de RN, respectivement), avant de laisser la pompe agir seule dans les 2 cas. Pour montrer que la validité du modèle ne dépend pas du jeu de paramètres retenu, celui qui a été utilisé ici est différent du précédent : $\alpha = r = 1$, $\theta = 10^3$, $x_{inv} = 10\%$ (ou 0 si aucune puissance de pompe n'est appliquée), $R = 10^{-13}$, $\eta_{PN} = 1,6 \times 10^{-10} x_{inv}^4$, $\eta_{PB} = 2,56 \times 10^{-10} x_{inv}^2$. Les dégradations simulées sont représentées sur la Figure 4.22 qui est elle-même directement comparable à la Figure 4.9. Elles sont désormais exprimées au travers du taux de remplissage des pièges à trous u , quantité proportionnelle au coefficient d'atténuation induite considéré lors de l'expérience. Pour une même dose d'irradiation, suffisamment forte pour amener le noircissement au dessus du NEPN ($D = 0,4$), la présence de la pompe ralentit la dégradation et permet d'atteindre un niveau plus faible que celui obtenu sans pompe. L'effet de la pompe est opposé si la dose appliquée ne permet pas de dépasser le NEPN (cas $D = 0,025$). Les courbes de dégradation et l'effet de la pompe sous irradiation prévus par simulation sont qualitativement identiques à ceux qui ont été démontrés expérimentalement.

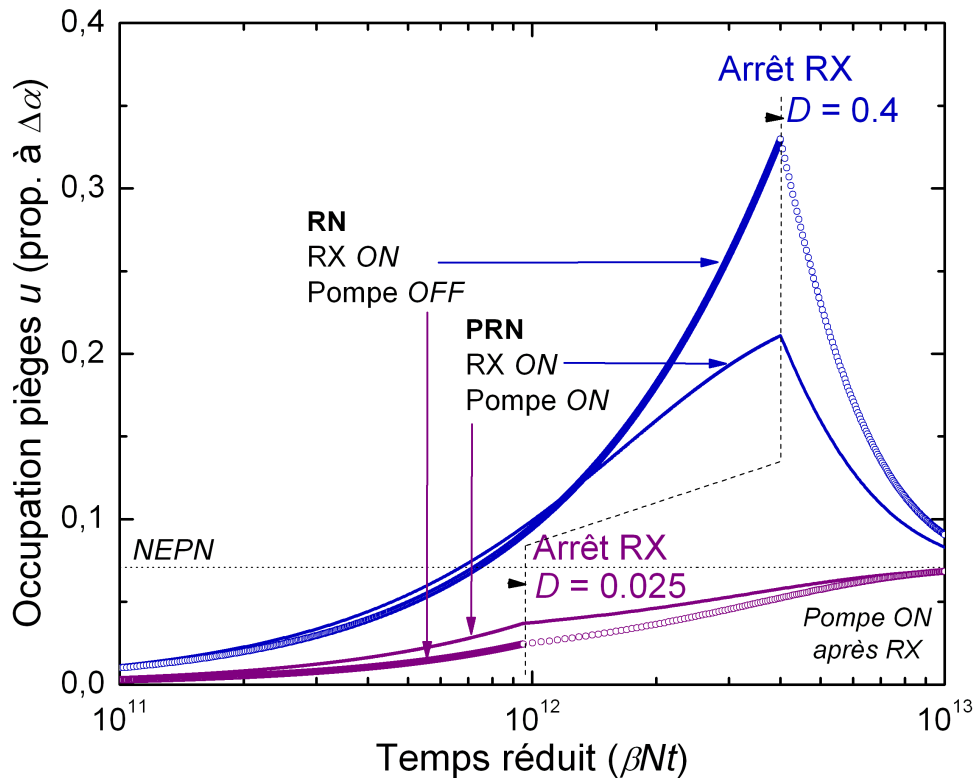


FIGURE 4.22 – Comparaison des dégradations simulées à des doses $D = 0,025$ et $D = 0,4$ en conditions de PRN (avec pompe) et de RN (sans pompe). Cette figure est à comparer à la Figure 4.9

✧ Simulation des expériences de la Figure 4.11a

La Figure 4.23 ci-dessous présente l'évolution des dégradations calculées lors de la simulation du protocole d'irradiations fractionnées de la Figure 4.11a. Rappelons

que ces dernières avaient pour but d'illustrer comment le PB induit par la pompe conduit à une baisse du NEPRN lorsqu'une même dose D est délivrée avec des débits de dose décroissants. Pour cela, la diminution du débit de dose a été assurée par un fractionnement de la dose totale (1, 3, 6 et 12 fractions). Les fractions de dose ont toutes été délivrées au même débit, leur durée décroissant en raison inverse de leur nombre. Elles ont été espacées d'un même intervalle de temps (1h15 lors des expériences) de façon à diminuer le débit de dose moyen. Pour reproduire cette expérience, les simulations ont été effectuées pour $\alpha = r = 1$, $\theta = 10^3$, $x_{inv} = 10\%$, $R = 3$, 2×10^{-13} , $\eta_{PN} = 1,6 \times 10^{-11} x_{inv}^4$, $\eta_{PB} = 2,56 \times 10^{-11} x_{inv}^2$. La dose réduite, commune à toutes les irradiations, est $D = 0,015$. La dégradation a aussi été calculée pour des irradiations continues sous des débits constant et égaux aux débits moyens réalisés pour 3 et 6 fractions (courbes en traits pointillés sur la Figure 4.23). Comme lors des expériences, nous vérifions ainsi que l'évolution moyenne révélée par le protocole de fractionnement est bien représentative du noircissement continu. Les courbes simulées sont en très bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. La différence la plus évidente réside dans les cinétique de blanchiment observées entre chaque fraction. Cela n'est cependant pas surprenant au regard de la simplicité du modèle minimal utilisé. Tout raffinement de ce modèle, notamment par la prise en compte adéquate de niveaux de pièges distribués, contribuerait à rapprocher les cinétiques simulées des cinétiques réelles.

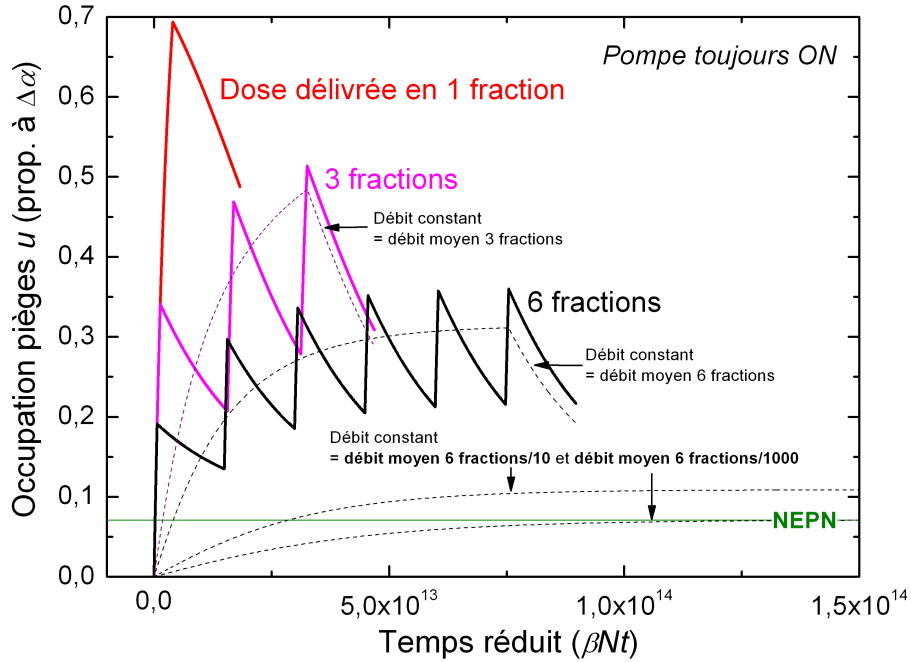


FIGURE 4.23 – Dégradations calculées lors de la simulation des expériences d'irradiations fractionnées de la Figure 4.11a

Notons enfin que la simulation permet de prédire le comportement du système à des débits très bas, irréalisables en pratique à cause des durées d'irradiations déraisonnables qu'ils impliquent. Les courbes en traits pointillés du bas de la Figure 4.23 montrent par exemple le développement des PRN simulés à des débits de dose constants et égaux à $1/10^{\text{ème}}$ et $1/1000^{\text{ème}}$ du débit moyen réalisé lors de l'irradiation en 6 fractions. Ces courbes démontrent qu'à très bas débit de dose, le NEPRN

se confond avec le NEPN. Cette conclusion fondamentale avait déjà été prédite – et justifiée à l'aide d'arguments physiques simples – suite à l'analyse des données expérimentales de la Figure 4.11a, mais la convergence n'avait pas pu être directement observée. Le fait qu'elle soit ici mise en évidence au travers d'un modèle par ailleurs largement validé apporte, s'il en était besoin, une preuve supplémentaire de sa validité. Le débit de dose limite en dessous duquel NEPRN et NEPN se confondent dépend bien entendu de la puissance de pompe. Il croît avec le taux d'inversion des ions Yb^{3+} , puisque l'augmentation de l'inversion assure déjà une remontée du NEPN et un abaissement du NEPRN (Figures 4.10 et 4.20). Dans le cas de faibles niveaux de dégradation, l'approximation analytique donnée par l'équation (4.10) (voir aussi Figure 4.20) montre par exemple que le débit de dose critique est $\dot{R}_{crit} = \eta_{PN}/r$. Puisque $\eta_{PN} \propto x_{inv}^4$, on trouve bien que \dot{R}_{crit} augmente très efficacement avec l'inversion et donc la puissance de pompe. Le régime "bas débit" dans lequel NEPN et NEPRN se confondent est alors défini par $R \ll \dot{R}_{crit} = \eta_{PN}/r$. Il correspond donc qualitativement aux cas où le radio-noircissement, dont la cinétique est fixée par le débit de dose R , est moins rapide que le photo-noircissement dont la fréquence est déterminée par η_{PN} . Les débits de dose concernant les applications spatiales sont tellement bas qu'on peut logiquement supposer que le NEPRN des FDY embarquées, fixant leur pire dégradation possible, n'excéderont pas leur NEPN (même pour de faibles puissances de pompe). Cela revient à dire que toute FDY résistante au PN sur terre résistera à une mission spatiale, au moins en condition de pompage continu. Dans le cas contraire, l'allumage intermittent de la pompe à une fréquence et pour une durée judicieusement choisies, pourrait suffire à maintenir simplement la dégradation à un niveau tolérable, voire bas. Cette conclusion s'entend quelle que soit la dose totale absorbée par la fibre, et donc indépendamment de la durée de la mission (même pour les missions dans l'espace profond où les doses cumulées peuvent très largement dépasser les 30 à 50 krad caractérisant traditionnellement les missions en orbite terrestre).

✧ Simulation de l'expérience de la Figure 4.13

L'étude présentée sur la Figure 4.13 a consisté à soumettre un échantillon de fibre unique (K10) à une irradiation continue et à une puissance de pompe constante (368 mW) pendant plusieurs jours. Le débit de dose a été commuté entre différentes valeurs à de nombreuses reprises au cours de cette expérience. La Figure 4.24 en présente une reproduction partielle où seule la montée initiale constituée des 5 premiers paliers – correspondant à la série des 5 premiers débits croissants – a été simulée. Le calcul a été réalisé pour $\alpha = \theta = 1$, $r = 200$, $x_{inv} = 20\%$, $\eta_{PN} = 2,56 \times 10^{-13} x_{inv}^4$, $\eta_{PB} = 8,39 \times 10^{-14} x_{inv}^2$. Les valeurs de R appliquées successivement sont $2,05 \times 10^{-17}$, $2,48 \times 10^{-17}$, $4,34 \times 10^{-17}$, $8,36 \times 10^{-17}$, et $1,66 \times 10^{-16}$ (les rapports entre 2 valeurs successives sont les mêmes que ceux réalisés lors de l'expérience). Les résultats simulés, exprimés en termes de taux d'occupation u et de temps réduit ξ , ont été remis à l'échelle physique de l'expérience grâce aux correspondances suivantes : $\Delta\alpha(\text{cm}^{-1}) = 0,63u$ et $t(s) = 2,5961 \times 10^{-11}\xi$ (soit $\beta N = 3,8519 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$). Ces relations imposent la loi de redimensionnement permettant de passer des débits de dose réduits (R) aux débits réels (\dot{D}) :

$$\dot{D}(\text{krad.min}^{-1}) = 2,196 \times 10^{17} R$$

Le modèle permet bien d'expliquer la formation des paliers matérialisant les NEPRN

réalisés à chaque débit. L'accord entre le calcul et l'expérience est très satisfaisant. En fait, on peut mieux juger de cet accord en comparant les courbes portant les NEPRN simulés et mesurés en fonction du débit de dose. C'est ce que propose la Figure 4.25 où la comparaison est étendue à tous les débits, et donc tous les paliers, de la Figure 4.13. Là encore, le modèle rend très bien compte de l'expérience.

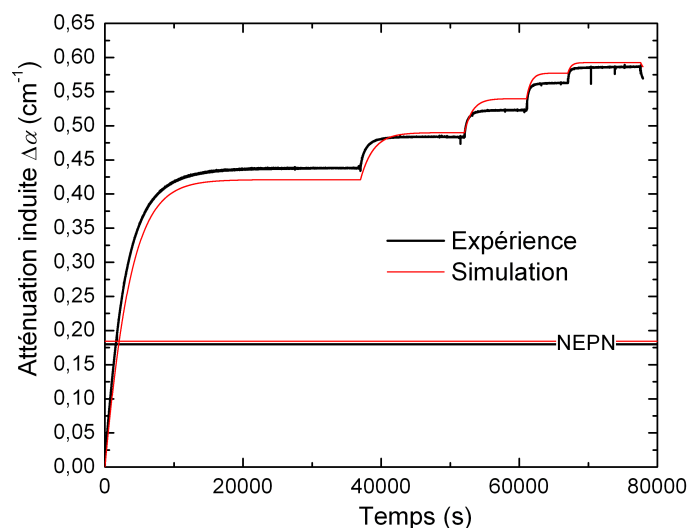


FIGURE 4.24 – Comparaison de l'expérience présentée sur la Figure 4.13 et de sa simulation pour les 5 premiers débits de dose croissants appliqués

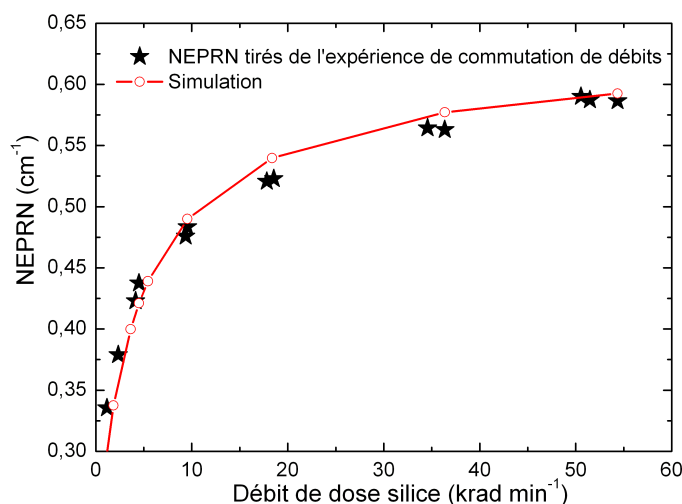


FIGURE 4.25 – Tracé des NEPRN extraits de l'expérience de commutation de débits de la Figure 4.13 en fonction du débit de dose, et comparaison avec les valeurs fournies par la simulation

4.2.5 Conclusion

Nous avons utilisé les résultats de nos caractérisations expérimentales visant à révéler les mécanismes de dégradation/guérison des FDY soumises au photo- ou au radio- noircissement pour proposer un modèle simple de leur photo-radio-noircissement. Ce modèle

est un modèle physique, car il est pleinement justifié au regards des études "post-mortem" produites en amont. En particulier, il ne fait intervenir aucun paramètre semi-empirique (comme par exemple un exposant d'ajustement). La signification physique de tels paramètres est le plus souvent douteuse. Le modèle est présenté ici dans une version minimale, n'incluant que les mécanismes strictement nécessaires à la reproduction qualitative des grands comportements originaux mis en évidence par nos expériences sur des échantillons de fibres "en ligne". Sa validité est systématiquement démontrée par le très bon accord qualitatif obtenu entre résultats simulés et données expérimentales pour une large variété d'expériences et sur une large gamme des paramètres de calcul (la validité du modèle n'est pas restreinte à quelques situations marginales produites par des jeux de paramètres particuliers). Cette capacité manifeste des simulations à rendre compte des expériences accrédite fortement les mécanismes postulés lors de la mise au point du modèle. Les écarts qui peuvent subsister, notamment en ce qui concerne les cinétiques, peuvent s'expliquer de 2 manières principales. Il s'agit tout d'abord du fait que le modèle minimal ne considère qu'un type de pièges à électron et qu'un type de pièges à trous, alors que les verres considérés sont plus sûrement caractérisés par différents niveaux de pièges dont les énergies sont de surcroît distribuées dans la bande interdite. Nos caractérisations TL ont d'ailleurs montré l'influence de la composition chimique (co-dopants) dans ce domaine. Il s'agit ensuite du fait que le modèle discuté est un modèle local, ne pouvant rigoureusement décrire que les échantillons de FDY dont la longueur tend vers zéro (cela implique notamment que la pompe injectée ne subit aucune atténuation et explique donc que le taux d'inversion considéré dans les équations est constant ...). Même si les échantillons de fibres utilisés dans les expériences confrontées aux simulations sont très courts, leur longueur n'est pas nulle ! Désormais nous disposons d'un modèle minimal et local validé, nous sommes prêts à passer aux étapes suivantes qui, dans l'ordre chronologique, consistent à :

- faire évoluer ce modèle local en un modèle pour FDY "courtes". La notion de fibre courte est définie par l'absence d'amplification de l'émission spontanée (AES négligeable) et par le fait que la puissance de pompe et l'inversion sont, à l'instant initial, quasiment uniformes tout le long de la fibre. Cela nécessite de passer d'un modèle basé sur des équations différentielles ordinaires décrivant une évolution exclusivement temporelle à un modèle résolu spatialement décrit par un jeu d'équations aux dérivées partielles (seule la dimension longitudinale sera dans un premier temps considérée pour le modèle minimal). Dans cette version, il s'agira de résoudre les équations d'inversion de population des ions Yb^{3+} en même temps que celles liées à l'absorption de la pompe pour tenir compte de l'évolution du taux d'inversion avec le temps et la position.
- l'étape ultime consistera à passer à des simulations capables de traiter de longueurs de FDY compatibles avec celles utilisées pour les amplificateurs fibrés en conditions de service. Il faudra alors inclure les équations locales de dégradation dans une simulation d'amplificateur. L'amplification de l'émission spontanée et la présence d'une puissance "signal" devront alors être prises en compte. C'est seulement à l'issue de cette étape que nous pourrons enfin comprendre les résultats obtenus sur de telles longueurs, et éventuellement les données de vols. L'amélioration basée sur le raffinement des niveaux de pièges (plusieurs types de pièges distribués) ne peut se faire qu'en fonction des co-dopants présents dans la FDY, et donc pour chaque type de fibre.

Dans cette thèse à dominante expérimentale, nous avons mis en évidence dans les fibres optiques dopées ytterbium les mécanismes en jeux sous irradiation avec un laser de pompe et des rayonnements ionisants externes. Nos caractérisations nous ont mené dans un premier temps à étudier le matériau, ses défauts : leurs origines et leurs caractéristiques après irradiation. Puis dans un second temps nous avons étudié leur évolution au cours de l'irradiation lorsque la fibre est simultanément éclairée par un laser. A partir de tous les résultats obtenus lors des caractérisations un modèle a été établi.

Le premier objectif de cette thèse a été réalisé non sans mal suite aux diverses pannes et défaillances, néanmoins nous avons réussi à fabriquer un lot conséquent d'échantillons de fibres optiques dopées ytterbium. Grâce à la MCVD suivi d'un étirage des préformes nous avons obtenu : 9 FDY alumino-silicate, 2 FDY alumino-phospho-silicate et 2 FDY alumino-cero-silicate. Ainsi qu'un certain nombre d'autres fibres de référence ne contenant pas de TR ou pas d'aluminium.

Les objectifs suivants concernaient l'étude des noircissements en simultanée, nous allons en résumer les points importants, selon 3 axes :

- ✧ les caractérisations "post-mortem" sur le matériau, le plus souvent réalisées sur des échantillons massifs (tranches de préformes fabriquées pour le projet). Bien entendu, ces investigations se sont appuyées sur des diagnostics standards (mesure de l'atténuation radio-induite ou photo-radio-induite à 980 nm), mais les conclusions les plus marquantes ont été tirées de techniques originales pour l'étude de la dégradation des fibres (propres au laboratoire) : la TL, son analyse spectrale, l'application de la technique de la "montée initiale", les protocoles de guérison thermique. Toutes ces caractérisations ont permis de mettre en évidence la nature et l'origine des centres colorés formés sous irradiation ainsi que les conversions possibles entre défauts, en fonction de la composition du verre (co-dopants). Cela nous a conduit à proposer des mécanismes très probables de noircissement et de blanchiment, que ce soit sous l'action unique de la pompe (PN), d'une irradiation ionisante (RN), ou bien sous l'effet combiné de ces 2 radiations (PRN)
- ✧ les caractérisations "en ligne", des échantillons de fibres tirées des préformes préalablement utilisées lors des analyses "post-mortem". Ces caractérisations ont été réalisées sur le banc expérimental conçu puis optimisé tout au long de la thèse. L'atténuation induite se développant dans les FDY soumises à un PRN, comme c'est le cas en conditions de service, a été suivie en temps réel. Notre travail s'inscrivant dans une démarche d'investigation fondamentale et ce sont des échantillons

courts qui ont été considérés. Ces investigations nous ont permis de révéler les modalités d'interaction entre les effets induits par la pompe et l'irradiation ionisante. Il a été montré que l'action dominante de la pompe était soit de contribuer au noircissement, soit au contraire de produire le blanchiment, en fonction du niveau de dégradation atteint et donc de la dose totale reçue par la fibre. Les niveaux d'équilibre du PRN (NEPRN) ont été démontrés et caractérisés en fonction de leurs seuls paramètres déterminants, la puissance de pompe et le débit de dose. Ces NEPRN sont d'un intérêt évident dans l'évaluation de la tenue des fibres dopées ytterbium aux radiations. Ils représentent en effet le pire niveau de dégradation réalisable en conditions de PRN à une puissance de pompe et un débit de dose donnés (cas le plus défavorable). Ils ne dépendent pas de la dose

- ✧ la modélisation locale tirée des études "post-mortem" et "en ligne". Les principaux mécanismes déduits des analyses précédentes ont servi à l'élaboration d'un modèle physique local de dégradation sous pompe et sous irradiation ionisante. Ce modèle a été rationalisé par un système d'équations différentielles non linéaires couplées permettant notamment de simuler la dégradation se développant au point d'une fibre soumis à une puissance de pompe et un débit de dose connus. La confrontation concluante des comportements simulés pour de larges gammes de paramètres déterminants du modèle à un bouquet d'expériences conduites par ailleurs suivant des protocoles divers, a permis d'en apporter une validation poussée.

Les tests pertinents de tenue aux radiations des FDY ne peuvent se faire qu'en présence d'un pompage de cette dernière, c'est à dire en conditions actives. Les conclusions tirées de tests passifs, qui ne correspondent pas aux conditions d'amplification, peuvent être tout à fait différentes voire opposées. En conditions de photo-radio-noircissement à bas débit de dose, comme celles qui caractérisent par exemple les applications spatiales, la dégradation des FDY ne peut en aucun cas dépasser le NEPN. Cette propriété essentielle est une conclusion des plus marquantes de notre étude. Elle a été démontrée expérimentalement et expliquée théoriquement par le biais d'un modèle physique validé. En fait, le NEPRN des FDY chute jusqu'à se confondre avec leur NEPN dès que le débit de dose diminue en deçà d'un débit critique qui augmente rapidement avec la puissance de pompe (et donc le NEPN). Sous ce débit critique, le PN domine la cinétique de dégradation en surpassant celle du RN ; tout se passe comme si l'on pouvait pratiquement négliger les effets induits par l'irradiation ionisante. Puisque NEPN et NEPRN définissent des états d'équilibre stables pendant l'exposition aux radiations, le plafonnement du NEPRN au NEPN – lorsqu'il est réalisé – est assuré de perdurer quelle que soit la dose totale cumulée, *i.e.* quelle que soit la durée de la mission envisagée. Il existe déjà des FDY commerciales présentant une résistance accrue au PN, comme par exemple la fibre Yb1200 (Liekki-nLight) testée au cours de notre étude. A taux d'inversion équivalent, ces fibres "durcies" présentent nécessairement un coefficient de PN plus faible que les FDY non optimisées (comme la fibre K10 utilisée dans nos travaux), ce qui implique un débit de dose critique lui-même plus petit.

C'est bien ce que nous avons observé pour les fibres Yb1200 et K10 (Figure 4.12), mais l'écart reste faible puisque le débit critique de la fibre Yb1200 est à peine 3 fois plus petit que celui de K10. Autrement dit, même sur une FDY commerciale représentative de l'état de l'art le plus récent quant à la résistance au PN, les débits de dose critiques réalisés à des puissances de pompe standards sont de loin très supérieurs aux débits de dose spatiaux. Par conséquent, les FDY présentant un NEPN tolérable, voire très faible, en conditions d'amplification pour une puissance de pompe donnée sur Terre, présenteront

une tenue tout aussi acceptable dans les applications embarquées. Dans ces conditions, seuls des tests de tenue au PN (visant à caractériser le NEPN) pourraient à la limite suffire à la qualification des FDY. Cette procédure rendrait les questions soulevées par la réalisation de tests accélérés complètement caduques : les effets de débits seraient déjà compris et intégrés dans la limitation du test à la qualification du NEPN.

Même si elle s'avère a posteriori logique au regard des processus physiques mis en évidence, cette réduction de la question des effets de débit de dose et des protocoles de tests accélérés à une solution aussi simple n'avait pas été anticipée. Elle apporte tout de même une solution fondamentale à la problématique qui avait motivé ce projet.

Deux principaux reproches – légitimes – pourraient être formulés à l'encontre de nos conclusions. Le premier est relatif au fait que nos interprétations ne s'entendent que pour un pompage continu, alors qu'en pratique la pompe ne sera probablement allumée que par intermittence lors de l'utilisation de l'amplificateur fibré. Le second se rapporte à l'utilisation d'échantillons de fibres très courts, sans rapport avec les longueurs typiques des amplificateurs réels (plusieurs mètres). Nous procédons actuellement à des expériences similaires à celles présentées dans ce projet en prenant en compte un allumage intermittent de la pompe. Les premiers résultats obtenus très récemment montrent que le blanchiment induit par la pompe, même sur une courte durée, est extrêmement efficace. Sous irradiation continue, chaque allumage de la pompe s'accompagne d'une chute brutale de l'atténuation radio-induite. L'évolution de cette dernière au cours des allumages réguliers et courts prend la forme de "dents de scies" oscillant autour d'un niveau moyen montrant une tendance nette à la stabilisation (comme les irradiations fractionnées réalisées sous pompage continu et irradiation intermittente, Figure 4.11). Ce niveau d'équilibre moyen est bien sûr l'équivalent du NEPRN pour un allumage périodique de la pompe. A une puissance de pompe et un débit de dose identiques, ces pseudo-NEPRN ne sont typiquement que quelques fois supérieurs à ceux obtenus sous pompage continu (3 fois environ), alors que la pompe n'est allumée que pendant 5 s toute les heures (0,14 % du temps). Si le NEPRN est très bas en régime continu, disons égal au NEPN pour les faibles débits, cette augmentation du niveau de dégradation moyen peut être tolérable. Dans le cas contraire, il suffit d'ajuster la durée et fréquence d'allumage de la pompe, ou même les puissances de pompe, pour conserver un noircissement moyen proche du NEPN. Notre étude et nos conclusions demeurent donc tout à fait pertinentes et utiles dans ce cas. Nos investigations se poursuivent dans ce sens.

La question de la longueur des fibres a déjà été discutée en conclusion de la présentation du modèle et de sa validation. Notre conclusion principale demeure valable dans une FDY longue où il suffit de considérer que chaque tronçon élémentaire se comporte comme une fibre courte dans laquelle la puissance de pompe locale, et donc le NEPRN local, dépend de la distribution de puissance résultant de l'inversion de population, de l'amplification de l'émission spontanée, de l'amplification du signal et de l'absorption par les centres colorés. La complication majeure provient évidemment du calcul de l'évolution du système sous pompe et irradiation : la puissance de pompe instantanément disponible en un point de la fibre dépend de la dégradation se développant en amont par rapport à la propagation de la pompe. Il est évident que ce problème ne peut se résoudre que numériquement à l'aide d'un modèle d'amplificateur résolu longitudinalement (au moins) et dans lequel notre modèle de dégradation local est implémenté. Ces travaux font aussi l'objet d'un travail futur. De manière générale, on peut tout de même affirmer que le NEPRN total de la fibre est représentatif du NEPRN moyen de tous les tronçons. Tant que le débit critique est supérieur au débit de dose subi par la FDY, chaque NEPRN local sera confondu

avec le NEPN du point considéré. Avant que ces régimes d'équilibre ne soient atteints, la dégradation photo-radio-induite restera donc en tout point inférieure au NEPN local. Or ces NEPN ne peuvent que diminuer du fait de la perte de puissance de pompe dans les centres colorés. Cette diminution s'accompagne aussi d'une baisse du débit critique, mais il est très probable que les NEPN locaux (et total) soient atteints avant que le débit critique ne tombe aussi bas que le débit de dose spatiaux. Bien entendu, le NEPN sera d'abord réalisé à l'extrémité de la fibre où est injectée la pompe (ou aux 2 extrémités en cas de pompage bi-latéral), car c'est en ce point que sa puissance est maximale et le transitoire le plus court. L'absorption par les centres colorés étant stabilisée dans cette zone, la réalisation des NEPN se propagera ensuite dans le même sens que la pompe. Ces quelques arguments de bon sens suggèrent qu'il n'y a aucune raison pour que le NEPN d'une fibre longue dépasse son NEPN à très bas débits de dose. Le résultat attendu est donc qualitativement équivalent à celui que nous avons établi et décrit physiquement pour une fibre courte.

Notons enfin que l'application de nos démarches expérimentales aux fibres dopées erbium a permis de mettre en évidence des comportements tout à fait similaires à ceux des FDY. Sous l'action simultanée de la pompe et de l'irradiation ionisante, l'existence de NEPN uniquement déterminé par la puissance de pompe et le débit de dose a ainsi été démontrée. Ces résultats apportent de nouvelles perspectives malgré la somme de travaux dédiés à l'étude des fibres erbium sous radiations. La poursuite de ces caractérisations ainsi que la mise au point d'un modèle physique de dégradation des fibres erbium constituent un autre axe de poursuite des travaux présentés dans cette thèse.

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Schéma de structure d'une fibre optique | 4 |
| 1.2 | Principe de guidage par réflexion totale | 5 |
| 1.3 | Atténuation dans une fibre en silice : les diverses contributions à l'atténuation d'après A. Ghatak [1] dans <i>Introduction to fiber optics</i> . ¹ | 5 |
| 1.4 | Plages de longueur d'onde des télécommunications optiques | 6 |
| 1.5 | Le système EDRS transférant les données des satellites en orbite basse vers des satellites geosynchrones | 9 |
| 1.6 | Représentation schématique des trois ceintures de Van Allen avec la sonde de la NASA [29] | 10 |
| 1.7 | Représentation schématique du débit de fluence des particules dans l'environnement spatial en fonction de leur énergie d'après Wilson [30] | 11 |
| 1.8 | Débits de dose mesurés sur l'ISS par DOSTEL en fonction du jour de la mission d'après Reitz <i>et al.</i> [32] | 12 |
| 1.9 | Répartition de la fréquence des actes et de la dose efficace collec- tive par type d'exploration diagnostique, France entière, 2012 . . | 13 |
| 1.10 | Pouvoir d'arrêt des protons (a) et des électrons (b) dans SiO ₂ . . | 16 |
| 1.11 | Parcours moyen des protons (a) et des électrons (b) dans SiO ₂ . . | 16 |
| 1.12 | Pic de Bragg pour des protons d'après Park [37] | 17 |
| 1.13 | Interactions des photons avec la matière en fonction de l'absorbeur | 18 |
| 1.14 | Mécanismes de création des défauts sous irradiation [38] | 19 |
| 1.15 | Structure de la silice dans un cristal (a) et dans un verre amorphe (b) d'après [39] | 20 |
| 1.16 | La structure d'un centre Si-E' (a) et le spectre RPE caractéris- tique des E' _γ (b) d'après Griscom [54] | 21 |
| 1.17 | La structure du centre ODC(I) | 21 |
| 1.18 | La structure du centre ODC(II) (a) et le schéma énergétique (b) de ce centre d'après Skuja [52] | 22 |
| 1.19 | La structure d'un centre NBOHC (a), son spectre RPE caracté- ristique (b) d'après Griscom [59] et le schéma énergétique de ce centre (c) [60] | 22 |
| 1.20 | La structure d'un POL | 23 |
| 1.21 | La structure du radical POR (a) et son spectre RPE caractéris- tique (b) d'après Griscom [65] | 23 |
| 1.22 | La structure des centres STH1 (a) et STH2 (b) et leurs spectres caractéristiques en RPE (c) d'après Griscom [66] | 24 |

| | | |
|------|--|----|
| 1.23 | Courbes représentant un recuit isochrone des STH (Griscom [68]) | 24 |
| 1.24 | La structure d'un centre H(I) (a) et son spectre caractéristique en RPE (b) d'après Agnello [73] | 25 |
| 1.25 | Résumé des interconversions possibles entre quelques défauts intrinsèques dans la silice d'après Skuja [52] | 25 |
| 1.26 | Résumé des principales bandes d'absorption et de photoluminescence des principaux défauts intrinsèques dans la silice d'après Skuja [52] | 26 |
| 1.27 | La génération de paire Si-E' – NBOHC sous irradiation | 26 |
| 1.28 | La structure tétraédrique résultant de l'insertion de l'aluminium dans le quartz | 27 |
| 1.29 | Structure des centres AlOHC (a) et des centres Al-E' (b) et spectres caractéristiques en RPE (c) d'après Hosono [85] | 28 |
| 1.30 | La structure tétraédrique résultant de l'insertion du phosphore dans la matrice de silice | 29 |
| 1.31 | La structure des centres r-POHC (a) et l-POHC (b) ainsi que leur spectre caractéristique en RPE (c) d'après Griscom [92] | 29 |
| 1.32 | La structure du défaut P1 | 30 |
| 1.33 | La structure du défaut P2 | 30 |
| 1.34 | La structure du défaut P4 | 31 |
| 1.35 | Les spectres caractéristiques des défauts P1, P2, P4 et POHC en RPE d'après Griscom [92] | 31 |
| 1.36 | Les bandes d'absorption optique associées aux défauts du phosphore d'après Girard [98] | 32 |
| 1.37 | Niveaux d'énergie du Ce^{3+} dans $\text{La-Sr}_2\text{-AlO}_5$ d'après le brevet déposé par Im [108] | 32 |
| 1.38 | La déconvolution de l'absorption d'un verre de silice fluoré multicomposant dopé cérium ² (a) d'après Brandily-Anne [104] et l'absorption d'un verre de silice dopé cérium obtenu par sol-gel ³ (b) d'après Fasoli [112] | 33 |
| 1.39 | Spectre d'absorptions de préformes fabriquées en atmosphère réductrice ou oxydante (a) d'après Engholm <i>et al.</i> [101] et (b) ratio des diverses bandes issues de la déconvolution des spectres d'absorption | 34 |
| 1.40 | La bande d'émission de l'ion Ce^{3+} observée (a) en électroluminescence [114] et (b) en photoluminescence [115] | 34 |
| 1.41 | Tableau périodique des éléments | 35 |
| 1.42 | Niveaux d'énergie des ions de TR trivalents selon Dieke [105] | 37 |
| 1.43 | Sous niveaux Stark et transitions de l'ytterbium trivalent dans la silice d'après Pask [118] | 38 |
| 1.44 | Spectres d'émission et d'absorption dans diverses matrices de silice d'après Richardson [124] | 38 |
| 1.45 | La coordination de l' Yb^{3+} (a) et son spectre RPE à basse température (b) d'après Ollier <i>et al.</i> [127] | 39 |
| 1.46 | Schéma simplifié du processus d'émission stimulée dans une FDY | 40 |
| 1.47 | Le principe de la luminescence coopérative de l'ion Yb^{3+} (a) et les spectres de cette émission (b) d'après Magne <i>et al.</i> pour 2 longueurs de fibre (1,2 et 28m) [131] | 40 |

| | | |
|------|--|----|
| 1.48 | Spectre théorique de la luminescence coopérative et de la fluorescence des ions ytterbium trivalent | 41 |
| 1.49 | Déconvolution de spectres d'absorption de FDY (aluminosilicates) mettant en évidence deux bandes d'absorption dues au transfert de charge(a) d'après Engholm <i>et al.</i> [136] et (b) d'après Rybalovsky <i>et al.</i> [139] | 42 |
| 1.50 | Représentation du transfert de charge sur un schéma de courbes de configuration de coordination | 43 |
| 1.51 | Comparaison de l'émission des ions Yb^{2+} et du spectre d'excitation du transfert de charge d'après Engholm <i>et al.</i> [135] | 43 |
| 1.52 | Niveaux d'énergie de l'ion Yb^{2+} dans un cristal de MgF_2 d'après Kuck <i>et al.</i> [144](a) et déconvolution du spectre d'absorption d'une FDY dans la silice d'après Saito [154] | 44 |
| 1.53 | PN mesuré par Guzman Chavez <i>et al.</i> [157] pour une FDY pompée à 977 nm | 45 |
| 1.54 | États d'équilibre du PN de l'ytterbium d'après Jetschke <i>et al.</i> [160] (a) PN pour des puissances de pompe croissantes (b) PB pour des puissances de pompe décroissantes | 46 |
| 1.55 | Constante de temps du PN en fonction de l'inversion de population d'après Koponen [174] | 47 |
| 1.56 | Thermogrammes types d'un échantillon de préforme aluminophosphosilicate dopé ytterbium (a) et leurs pertes induites (b). En insert une photographie du cœur noirci par l'irradiation X | 49 |
| 1.57 | Transmission optique d'un échantillon aluminosilicate dopé ytterbium, avant et après irradiation et pour différentes températures de recuit d'après Mady <i>et al.</i> [198] | 51 |
| 2.1 | Phase de dépôt en MCVD | 54 |
| 2.2 | Phase de rétreint en MCVD | 55 |
| 2.3 | Tour de fibrage et processus d'étirage | 56 |
| 2.4 | Solutions et durées de polissage | 57 |
| 2.5 | Caractéristiques des échantillons produits dans le cadre du projet <i>PARADYSIO</i> données ici en % massiques | 58 |
| 2.6 | Schéma atomique de la génération de rayons X par bombardement électronique | 59 |
| 2.7 | Spectre EDX pour l'échantillon K10 | 59 |
| 2.8 | Spectre du fond d'émission continu pour une tension d'accélération de 45 kV | 60 |
| 2.9 | Etalonnage du générateur de rayons X avec des tirs de 1 minute pour une haute tension de 45 kV | 61 |
| 2.10 | Coefficient d'atténuation massique des rayons X dans la silice (a) et courbe d'atténuation des rayons X de 8 keV dans la silice (b) | 62 |
| 2.11 | Profil de distribution de dose (a) et rapport entre dose air et dose silice (b) en fonction de la profondeur pour les rayons X issus de notre générateur | 62 |
| 2.12 | Schéma de désintégration du ^{60}Co (a) et courbes d'atténuation pour els deux énergies de photon (b) | 63 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.13 | Photographie de la sortie du faisceau de protons avec les échantillons placés pour l'irradiation (a) et photographie des échantillons après irradiation avec la marque laissée par le faisceau (b) | 64 |
| 2.14 | Vue d'artiste des éléments internes d'un spectrophotomètre. . . . | 65 |
| 2.15 | Modèle standard de TL : (a) génération et piégeage, (b) lecture TL. Dans cet exemple, les électrons se dépiègent et se recombinaient avec 3 centres à trous | 67 |
| 2.16 | Pic TL théorique dans le cas d'un modèle du 1 ^{er} ordre pour un piège de profondeur 1 eV | 69 |
| 2.17 | Evolution de la position du pic TL (a) et évolution de sa largeur à mi-hauteur (b) en fonction de l'énergie d'activation pour divers facteurs de fréquence et rampes de températures dans un modèle du 1 ^{er} ordre | 69 |
| 2.18 | Schéma de principe d'un lecteur TL classique (a) avec la réponse spectrale associée à son photomultiplicateur (b) ; schéma de principe du spectrophotomètre remplaçant le photomultiplicateur du montage précédent (c) avec la réponse spectrale pour deux réseaux du spectrographe (d) | 70 |
| 2.19 | Schéma de la levée de dégénérescence par le champ magnétique . | 71 |
| 2.20 | Signaux obtenus en RPE | 71 |
| 2.21 | Photographie du banc de Photo-Radio-Noircissement | 73 |
| 2.22 | Vue d'artiste (<i>B. Gay-Para</i>) du banc de PRN | 73 |
| 2.23 | Caractérisation des pertes en transmission des multiplexeurs avec la pompe (a-c) et la sonde (b-d) pour toutes les injections possibles | 74 |
| 2.24 | Photographie d'une FDY pompée disposée au dessus de la chambre d'ionisation, en avant sur l'image est visible la fenêtre de tir plombée | 74 |
| 3.1 | Comparaison des thermogrammes de trois préformes en fonction de la nature de l'irradiation (a) et en fonction du temps d'obscurité (b) | 78 |
| 3.2 | Comparaison de l'absorbance en fonction de la nature de l'irradiation (a) et de l'absorption induite (b) les deux étant normalisées au volume de l'échantillon | 80 |
| 3.3 | Comparaison de spectres RPE en fonction de la nature de l'irradiation des 3 échantillons K10, K12 et K15 après irradiation X et <i>gamma</i> | 82 |
| 3.4 | Comparaison de thermogrammes pour deux appareils : (a),(c) et (e) mesurés avec l'appareil commercial, (b) et (d) mesurés avec l'appareil du laboratoire. Les échantillons étudiés sont de type Si, Si-Al, Si-Yb et Si-Al-Yb (a,b), de type Si-Al-Yb-Ce (c,d) et de type Si-Al-Yb-P (e) | 84 |
| 3.5 | Thermogramme d'un échantillon phospho-silicate (PS) sans autre dopant qu'une forte teneur en phosphore | 86 |
| 3.6 | Photographie d'échantillons après une irradiation simultanée avec des rayons X pour une dose de 21,4 kGy | 86 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.7 | Spectre de l'émission TL d'un échantillon de silice non dopée L02. Les mesures ont été effectuées à l'issue d'une irradiation X avec une dose de 2,14 Mrad. Les écarts-types et largeurs à mi-hauteur (FWHMs) sont donnés en eV | 87 |
| 3.8 | Spectre de l'émission TL d'un échantillon alumino-silicate, K04 au maximum du pic TL (85°C). Les mesures ont été effectuées après irradiation X de 2,14 Mrad. Les écarts-types et largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont donnés en eV | 88 |
| 3.9 | Comparaison du thermogramme de K04 avec la variation de l'aire des bandes d'émission en fonction de la température (a) et comparaison des bandes d'émission TL de K04 normalisées à 47, 85 et 202°C (b) | 90 |
| 3.10 | Spectre de l'émission TL visible d'un échantillon alumino-silicate dopé ytterbium K10 au maximum du pic TL. Les centres de bandes et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont donnés en eV | 91 |
| 3.11 | Comparaison du thermogramme de K10 avec la variation de l'aire des bandes d'émission dans le visible en fonction de la température | 92 |
| 3.12 | Comparaison de la fluorescence visible mesurée sur le côté d'un échantillon de fibre K10 pendant son PN avec l'émission coopérative théorique des paires d'ions Yb^{3+} . Les flèches bleues indiquent les bandes d'émission similaires aux 2 bandes principales relevées en TL qui ne dépendent pas du processus coopératif. En insert : agrandissement : la bande d'émission à 2 eV | 93 |
| 3.13 | Spectres de l'émission TL dans le proche IR d'un échantillon alumino-silicate dopé ytterbium K10 à diverses températures. Les données ont été normalisées par rapport à leur maximum | 94 |
| 3.14 | Tentatives de déconvolution gaussienne des spectres TL du proche IR à (a) 140, (b) 280 et (c) 384°C. Les bandes sont centrées aux énergies indiquées sur les transitions de la Figure 1.43 | 95 |
| 3.15 | Comparaison des spectres normalisés de l'émission TL de K10 à 40°C, de la fluorescence mesurée en côté de fibre K10 sous pompe, de l'émission de relaxation du transfert de charge (d'après Engholm <i>et al.</i> [135]), et de la fluorescence habituelle des ions ytterbium trivalents | 96 |
| 3.16 | Comparaison du thermogramme de K10 avec la variation de l'aire des bandes d'émission dans le proche IR en fonction de la température | 97 |
| 3.17 | Spectres de l'émission TL dans le domaine visible d'un échantillon alumino-silicate dopé ytterbium et cérium M11 à 212°C. Les données ont été normalisées par rapport à leur maximum | 100 |
| 3.18 | Comparaison des bandes d'émission TL de M11 à plusieurs températures normalisées au maximum de l'émission | 101 |
| 3.19 | Spectres de l'émission TL dans le proche IR d'un échantillon alumino-silicate dopé ytterbium et cérium M11, à 140 et 280°C. Les données ont été normalisées par rapport à leur maximum | 102 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.20 | Comparaison du thermogramme de M11 avec la variation de l'aire des bandes d'émission TL du domaine visible en fonction de la température | 103 |
| 3.21 | Comparaison des réponses TL de M11 et de K10 déduites des spectres d'émission dans le proche IR | 103 |
| 3.22 | Thermogrammes complet et intermédiaires pour les divers T_{stop} mesurés depuis la préforme K04. Insert : mêmes courbes en échelle semi-logarithmique | 105 |
| 3.23 | Energies d'activation déterminées pour les préformes K04 et K10 (échelle de gauche) et mise en relation avec les thermogrammes correspondants (échelle de droite). Les symboles ouverts sont associés aux valeurs tirées de la méthode dite T_{stop} et les symboles pleins aux mesures effectuées pour des T_{stop} espacées de 50°C. Pour les premiers, les températures utilisées pour la représentation sont T_{stop} . Les seconds sont placés aux températures maximales des pics TL intermédiaires (<i>c.f.</i> Figure 3.22). | 106 |
| 3.24 | Energies d'activation déterminées pour les préformes L02 (silice non dopée) et K36 (silice dopée ytterbium). Les symboles ouverts sont associés aux valeurs tirées de la méthode dite T_{stop} et les symboles pleins aux mesures effectuées pour des T_{stop} espacées de 50°C. Pour les premiers, les températures utilisées pour la représentation sont T_{stop} . Les seconds sont placés aux températures maximales des pics TL intermédiaires (<i>c.f.</i> Figure 3.22). | 107 |
| 3.25 | Données d'absorption d'un verre alumino-silicate dopé ytterbium d'après Engholm <i>et al.</i> [136]. Les paramètres de la déconvolution gaussienne réalisée d'après les bandes présentées par ces auteurs sont indiquées sur la figure | 110 |
| 3.26 | Spectre d'absorption de l'échantillon K10 avant irradiation. Une déconvolution en bandes gaussiennes est proposée. Les paramètres de l'ajustement sont précisés sur la figure | 111 |
| 3.27 | Spectre d'absorption de l'échantillon K36 avant irradiation. Une déconvolution en bandes gaussiennes est proposée | 111 |
| 3.28 | Spectre d'absorption de l'échantillon M11 avant irradiation. Une déconvolution en bandes gaussiennes est proposée | 112 |
| 3.29 | RIA d'un verre de silice commercial "suprasil 311", d'après Canas <i>et al.</i> [214], et sa déconvolution gaussienne | 113 |
| 3.30 | RIA d'un échantillon de silice non dopée L02 et sa déconvolution gaussienne pour une dose de 920 krad | 113 |
| 3.31 | RIA d'un échantillon de silice dopée ytterbium K36 et sa déconvolution gaussienne pour une dose de 920 krad | 114 |
| 3.32 | RIA d'un échantillon de silice dopée aluminium K05 et sa déconvolution gaussienne pour une dose de 920 krad | 116 |
| 3.33 | RIA d'un échantillon de silice dopée aluminium et ytterbium K10. Comparaison avec la RIA de K36, ne contenant pas d'aluminium (courbe renormalisée par rapport au maximum de la RIA de K10), et différence entre ces courbes mettant en évidence les "apports" (au sens algébrique) de l'aluminium à production d'ions Yb^{2+} identique | 117 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.34 | RIA d'un échantillon de silice dopée aluminium, ytterbium et cérium M11 | 118 |
| 3.35 | RIA de l'échantillon de silice dopée ytterbium K36 après irradiation et aux différentes températures T_{stop} du protocole de guérison thermique. Les valeurs de T_{stop} sont indiquées sous les courbes . . | 119 |
| 3.36 | Diminution (guérison) de la RIA de la préforme K36 en fonction de la température | 120 |
| 3.37 | Comparaison des pics de guérison thermique de la préforme K36 (échelle de gauche), obtenus par dérivation des courbes de la Figure 3.36, et du thermogramme mesuré pour le même échantillon (échelle de droite) | 121 |
| 3.38 | RIA de l'échantillon de silice dopée aluminium K05 après irradiation et aux différentes températures T_{stop} du protocole de guérison thermique. Les valeurs de T_{stop} sont indiquées sous les courbes . . | 122 |
| 3.39 | Comparaison des pics de guérison thermique de la préforme K05 (échelle de gauche) et du thermogramme mesuré pour le même échantillon (échelle de droite) | 125 |
| 3.40 | Spectres RPE de l'échantillon L02 pour deux irradiations γ de 30 et 600 krad(SiO_2) | 127 |
| 3.41 | Comparaison des spectres RPE des échantillons L02 et K05 irradiés à 600 krad(SiO_2) avec des rayons γ | 127 |
| 3.42 | Spectres RPE de recuits sur l'échantillon K05 (a)et K10 (b) après irradiation aux ratons γ à 600 krad(SiO_2) | 128 |
| 3.43 | Spectres RPE de l'échantillon K10 pour deux irradiations γ de 30 et 600 krad(SiO_2) | 129 |
| 3.44 | Comparaison des spectres RPE de l'échantillon K10 sous forme de fibre et de préforme | 129 |
| 3.45 | Spectres RPE pour un gradient de concentration en ytterbium (a) et pour un gradient de concentration en aluminium (b) pour des échantillons aluminosilicates dopés ytterbium normalisés au volume de leur cœur | 130 |
| 3.46 | Spectre RPE de l'échantillon ytterbo-silicate K38 irradié avec des rayons γ à 500 krad(SiO_2) | 131 |
| 3.47 | Spectre RPE de l'échantillon alumino-ytterbo-silicate codopé cérium M11 irradié avec des rayons γ à 500 krad(SiO_2) | 132 |
| 3.48 | Spectre RPE de l'échantillon phosphoré M07 irradié avec des rayons γ à 500 krad(SiO_2). L'insert représente un agrandissement de la zone autour de $g=2,000$ | 132 |
| 3.49 | Températures de recuit pour les deux principaux types de défauts | 133 |
| 3.50 | Spectres RPE de l'échantillon K10 suivi pendant un an | 133 |
| 3.51 | Spectre RPE enregistré à 4K et présentant la réduction du nombre d'ions Yb^{3+} après irradiation | 134 |
| 3.52 | Double intégrale du spectre de la Figure 3.51 tronqué en dessous de 3000 Gauss | 134 |
| 3.53 | Synthèse des défauts observés grâce aux divers méthodes de caractérisation | 135 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.1 | Diminution de la transmission dans une FDY : PN observé avec la sonde à 633 nm | 138 |
| 4.2 | Photo–Noircissement à 980 nm : influence de la composition (a) et de la puissance de pompe (b) | 139 |
| 4.3 | Photographie de la luminescence d’un échantillon de 2 cm de la FDY K10 sous pompe | 140 |
| 4.4 | Fluorescence visible de K10 comparée à la luminescence des ions Yb^{2+} et à la luminescence coopérative (a) et fluorescence proche IR de K10 comparée à l’émission classique des ions Yb^{3+} et à la relaxation du transfert de charge (b) | 141 |
| 4.5 | Luminescence visible de la FDY K10 après différents temps d’irradiation par la pompe (a) et perte d’intensité de la luminescence au cours du temps et perte de puissance de la pompe en sortie d’échantillon à 980 nm(b) | 143 |
| 4.6 | Guérison thermique et optique à la longueur d’onde de la sonde (a) et à la longueur d’onde de la pompe (b) | 144 |
| 4.7 | PN et PRN sur la fibre K10 aux longueurs d’onde de pompe et du signal | 145 |
| 4.8 | Puissance de sortie normalisée en fonction du temps, (b) à 633nm, (a) à 980 nm, (c) même courbe que (a) mais en échelles linéaires. Les lignes pointillées situent approximativement le niveau d’équilibre du photo–noircissement (NEPN) | 146 |
| 4.9 | Effet de la pompe pendant l’irradiation avec les rayons X sur la fibre K10 (a) et sur la fibre Yb1200 (b) à 980 nm | 148 |
| 4.10 | Atténuation photo–induite de la fibre K10 et comparaison à son atténuation photo–radio–induite à deux puissances de pompe (115 et 250 mW). Le débit de dose utilisé pour les tests de PRN est de $7,2 \text{ krad.min}^{-1}$ | 151 |
| 4.11 | Effet du débit de dose sur la dégradation et convergence vers le NEPN pour la fibre K10 (a) et la fibre Yb1200 (b) à 980 nm | 153 |
| 4.12 | Tendance du NEPRN vers le NEPN pour des débits de dose faibles tels ceux présents dans l’espace | 154 |
| 4.13 | Evolution à 980 nm de l’atténuation photo–radio–induite (en haut) et de la dose totale absorbée (en bas) lors de la commutations des débits de dose pour une puissance de pompe $P_{\text{in}} = 368 \text{ mW}$ (fibre K10) | 156 |
| 4.14 | Niveaux d’équilibre du PRN de la fibre K10, tirés de la Figure 4.13, en fonction du débit de dose et ajustements par morceaux | 158 |
| 4.15 | Distribution de la puissance de pompe (courbe bleue), des puissances ASE co– et contra–propagatives (courbes noires) et du taux d’inversion des ions Er^{3+} (courbe verte) le long d’une fibre Er80 (n–Light Liekki) de longueur 2 m pompée à 980 nm avec une puissance d’entrée $P_{\text{in}} = 100 \text{ mW}$ (en $x=0$). Courbes simulées à l’aide de l’utilitaire librement téléchargeable "FiberAmplifier-Toolbox" [215] | 160 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.16 | Évolution à 980 nm de l'atténuation photo-radio-induite (en haut) et de la dose totale absorbée (en bas) dans la fibre Er80 lors d'une expérience de commutations de débits de dose pour diverses puissances de pompe | 161 |
| 4.17 | Niveaux d'équilibre du RN dans Er80, tirés de la Figure 4.16, en fonction du débit de dose pour des puissances de pompes égales à 132 et 48,2 mW et ajustements en lois puissances. Insert : même courbes en échelles logarithmiques | 164 |
| 4.18 | Schéma des niveaux d'énergie pour les transitions liés aux rayonnements ionisants en rouge et liés à la pompe en violet, utilisées dans le modèle d'après Mady <i>et al.</i> [218] | 167 |
| 4.19 | Abaque d'affectation des NERN aux déterminations asymptotiques u_A ou u_B en fonction des rapports déterminants $\alpha = \beta/\gamma$ et $r = N/H$ | 172 |
| 4.20 | NEPRN produits par le modèle en fonction du débit de dose pour différents taux d'inversion. Les valeurs obtenues par simulation numérique (symboles) sont comparées à celles qui sont fournies par l'approximation analytique de l'équation (4.10) (lignes pleines) qui s'applique pour les paramètres de calcul utilisés. Insert : représentation des NEPN correspondant en fonction de l'inversion . | 173 |
| 4.21 | Evolutions des transmissions normalisées au cours d'un PRN simulé à diverses doses réduites D . Le système est laissé à la seule action de la pompe au terme de l'irradiation ionisante. Les mêmes résultats sont tracés en échelles lineaires (a) et en représentation logarithmique (b). Cette figure est à comparer avec la Figure 4.8 | 175 |
| 4.22 | Comparaison des dégradation simulées à des doses $D = 0,025$ et $D = 0,4$ en conditions de PRN (avec pompe) et de RN (sans pompe). Cette figure est à comparer à la Figure 4.9 | 176 |
| 4.23 | Dégradations calculées lors de la simulation des expériences d'irradiations fractionnées de la Figure 4.11a | 177 |
| 4.24 | Comparaison de l'expérience présentée sur la Figure 4.13 et de sa simulation pour les 5 premiers débits de dose croissants appliqués | 179 |
| 4.25 | Tracé des NEPRN extraits de l'expérience de commutation de débits de la Figure 4.13 en fonction du débit de dose, et comparaison avec les valeurs fournies par la simulation | 179 |
| A.1 | Liste des défauts et de leurs caractéristiques en RPE | 198 |
| A.2 | Liste des défauts et de leurs caractéristiques en absorption et émission | 199 |
| A.3 | Représentation graphique des défauts liés à la silice | 202 |
| A.4 | Représentation graphique des défauts liés à l'aluminium | 202 |
| A.5 | Représentation graphique des défauts liés au phosphore | 203 |
| A.6 | Spectres RPE présentant le recuit réalisé sur l'échantillon K05 après irradiation à 600 krad(SiO_2) avec des rayons γ en insert est proposé un agrandissement centré sur les centres E' | 205 |
| A.7 | Spectres RPE présentant le recuit réalisé sur l'échantillon K10 après irradiation à 600 krad(SiO_2) avec des rayons γ en insert est proposé un agrandissement centré sur les centres E' | 206 |

ANNEXES

ANNEXE 1 : CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DES DÉFAUTS

Cette annexe présente deux tableaux synthétisant les principales caractéristiques des défauts en RPE (Figure A.1) et en absorption/émission (Figure A.2).

Dans le cas des défauts paramagnétiques, la valeur du facteur de Landé (g) ou l'écart de champ magnétique entre certaines structures sont reportés ci-dessous, avec leur référence issue de la bibliographie.

Pour les défauts présentant des bandes d'adsorption/émission optique, la valeur de l'énergie au centre de la bande, la largeur à mi-hauteur ($FWHM$) et la force d'oscillateur sont reportés ci-dessous. Les deux premières grandeurs sont exprimées en électronvolt (eV).

| Défaut | Signal RPE | |
|----------------|------------------------|-----------|
| | g | Référence |
| Si–E' | 2,0010 | [51] |
| Si–E'(surface) | 2,0020 | |
| ODC(I) | \emptyset | |
| ODC(II) | \emptyset | |
| NBOHC | 2,0010 | [52] |
| | 2,0095 | |
| | 2,08 | |
| H(I) | 2,001 – écart 7,4 mT | [52] |
| H(II) | 1,997 – écart 11,9 mT | [52] |
| POR | 2,0018 | [52] |
| | 2,0078 | |
| | 2,067 | |
| | 2,0030 | [127] |
| | 2,0104 | |
| | 2,0381 | |
| | 1,9995 | [54] |
| | 2,0079 | |
| | 2,0483 | |
| AlOHC | 2,0039 | [54] |
| | 2,0170 | |
| | 2,0402 | |
| | 2,0025 | [83] |
| | 2,0106 | |
| | 2,0186 | |
| | 2,0023 | |
| | 2,0182 | |
| | 2,0353 | |
| | 2,0028 | [81] |
| | 2,0143 | |
| | 2,0440 | |
| Al–E' | 6 raies – écart 50 mT | [85] |
| l–POHC | 2,0032 | [93] |
| | 2,0079 | |
| | 2,0514 | |
| r–POHC | 2,0082 | [93] |
| | 2,0115 | |
| | 2,0185 | |
| POHC | 2,0075 | [92] |
| | 2,0097 | |
| | 2,0179 | |
| P ₁ | doublet – écart 90 mT | [92] |
| | 2,064 | [95] |
| P ₂ | doublet – écart 120 mT | [92] |
| | 2,142 | [95] |
| P ₄ | doublet – écart 30mT | [92] |
| | 2,006 | [95] |

FIGURE A.1 – Liste des défauts et de leurs caractéristiques en RPE

| Défaut | Absorption | | | | Emission | | | |
|-----------------|------------|-----------|---------------------|-----------|----------|-----------|--|--|
| | Energie | FWHM | f | Référence | Energie | Référence | | |
| Si–E' | 5,8 | 0,8 | 0,4 | [53] | 2,76 | [52] | | |
| Si–E' (surface) | 6,2 | 0,8 | 0,2 | [52] | | | | |
| ODC(I) | 7,6 | 0,5 | | [52] | | | | |
| ODC(II) | 3,15 | 0,34 | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | [52] | 2,7 | [53] | | |
| | 5,03 | 0,3 | 0,15 | | 4,4 | | | |
| | 6,8–7 | 0,4 | 0,1–0,3 | | | | | |
| NBOHC | 2 | 0,18 | $4 \cdot 10^{-4}$ | [52] | 1,9 | [58] | | |
| | 4,8 | 1,05 | 0,2 | | | | | |
| | 4,75 | 1,06 | 0,2 | [62] | | | | |
| | 1,97 | 0,17 | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | [56] | | | | |
| | 4,8 | 1,07 | $5 \cdot 10^{-4}$ | | | | | |
| | 6,8 | 1,76 | $5 \cdot 10^{-4}$ | | | | | |
| H(I) | 4,9 | | | [53] | | | | |
| POR | 1,97 | 0,175 | $5,7 \cdot 10^{-4}$ | [52] | | | | |
| | 7,6 | 0,65 | 0,65 | | | | | |
| POR (surface) | 5,3 | 1,3 | 0,05 | [53] | | | | |
| | 5,4 | 1,2 | 0,06 | | | | | |
| POL | 3,77 | 0,69 | | [62] | | | | |
| | 7,1 | 0,7 | 0,1 | [61] | | | | |
| O ₂ | 4,8 | 1 | | [52] | | | | |
| O ₃ | >7 | continuum | | [52] | | | | |
| STH | 2,16 | | | [67] | | | | |
| | 2,6 | | | | | | | |
| | 1.63 | | | [66] | | | | |
| | 1.88 | | | | | | | |
| AlOHC | 2,3 | 0,9 | 0,06 | [85] | 2,9 | [210] | | |
| | 3,2 | 1 | 0,124 | | | | | |
| | 2,5 | 1,5 | 0,065 | [87] | | | | |
| Al–E' | 4,1 | 1,02 | 0,214 | [85] | | | | |
| AlOHC/Al–E' ? | 4,9 | 1,08 | 0,167 | [85] | | | | |
| POHC | 2,2 | 0,35 | 0,5 | [92] | 2,1 | [220] | | |
| | 2,5 | 0,64 | 0,5 | | | | | |
| | 3,1 | 0,73 | 0,5 | | | | | |
| | 5,3 | 0,74 | 0,5 | | | | | |
| | 2,3 | 0,5 | | [95] | | | | |
| | 2,89 | 1 | | | | | | |
| | 3,82 | 1,12 | | | | | | |
| r–POHC | 2,3 | 0,5 | | [94] | | | | |
| | 3 | 0,8 | | | | | | |
| P ₁ | 0,79 | 0,29 | 0,0007 | [92] | | | | |
| | 5,9 | 1 | | [95] | | | | |
| P ₂ | 4,5 | 1,27 | 0,035 | [92] | | | | |
| | 4,5 | 0,9 | | [94] | | | | |
| | 5,12 | 1 | | [95] | | | | |
| P ₄ | 4,8 | 0,41 | 0,014 | [92] | | | | |
| | 4,68 | 1 | | [95] | | | | |

FIGURE A.2 – Liste des défauts et de leurs caractéristiques en absorption et émission

ANNEXE 2 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES ABSORPTIONS

Nous avons utilisé les paramètres présentés dans l'Annexe 1 : Caractéristiques principales des défauts, pour tracer la forme des bandes d'absorption, d'après la formule de Smakula donnée dans l'équation A.1 [221]. La forme mathématique utilisée pour reproduire les bandes d'absorption est une gaussienne centrée à la valeur de l'énergie fournie dans l'annexe précédente et de largeur à mi-hauteur (FWHM).

$$N_i \times f_i = C \times I_{max_i} \times FWHM_i \quad (A.1)$$

Dans cette équation N_i est la concentration de CC, f_i est la force d'oscillateur associée à un défaut, C est une constante, I_{max} est l'intensité maximale de l'absorption et $FWHM$ représente la largeur à mi-hauteur.

Si nous nous intéressons à deux centres d'absorption, avec des concentrations N_1 et N_2 , alors nous obtenons les deux équations A.2 et A.3 :

$$N_1 \times f_1 = C \times I_{max_1} \times FWHM_1 \quad (A.2)$$

$$N_2 \times f_2 = C \times I_{max_2} \times FWHM_2 \quad (A.3)$$

Nous considérons le cas où la concentration en CC est identique pour tous les défauts et est égale à 1, alors $N_1 = N_2 = 1$, et nous obtenons l'équation A.4 :

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{I_{max_1} \times FWHM_1}{I_{max_2} \times FWHM_2} \quad (A.4)$$

Pour comparer l'intensité des bandes d'absorption entre elles, nous avons fait le choix arbitraire de normaliser toutes les bandes d'absorption par rapport aux Si-E', en imposant la valeur maximale de cette intensité : $I_{max_1} = 1$. Il en résulte l'équation A.5 :

$$I_{max_2} = \frac{f_2}{f_1} = \frac{FWHM_1}{FWHM_2} \quad (A.5)$$

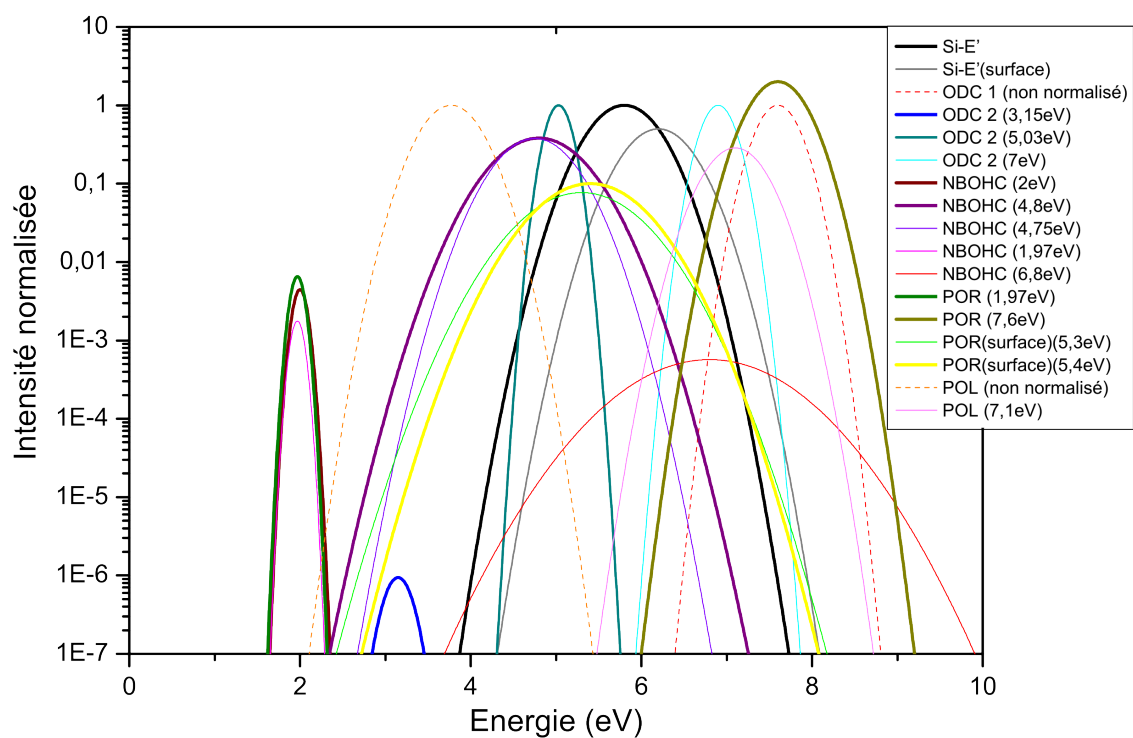


FIGURE A.3 – Représentation graphique des défauts liés à la silice

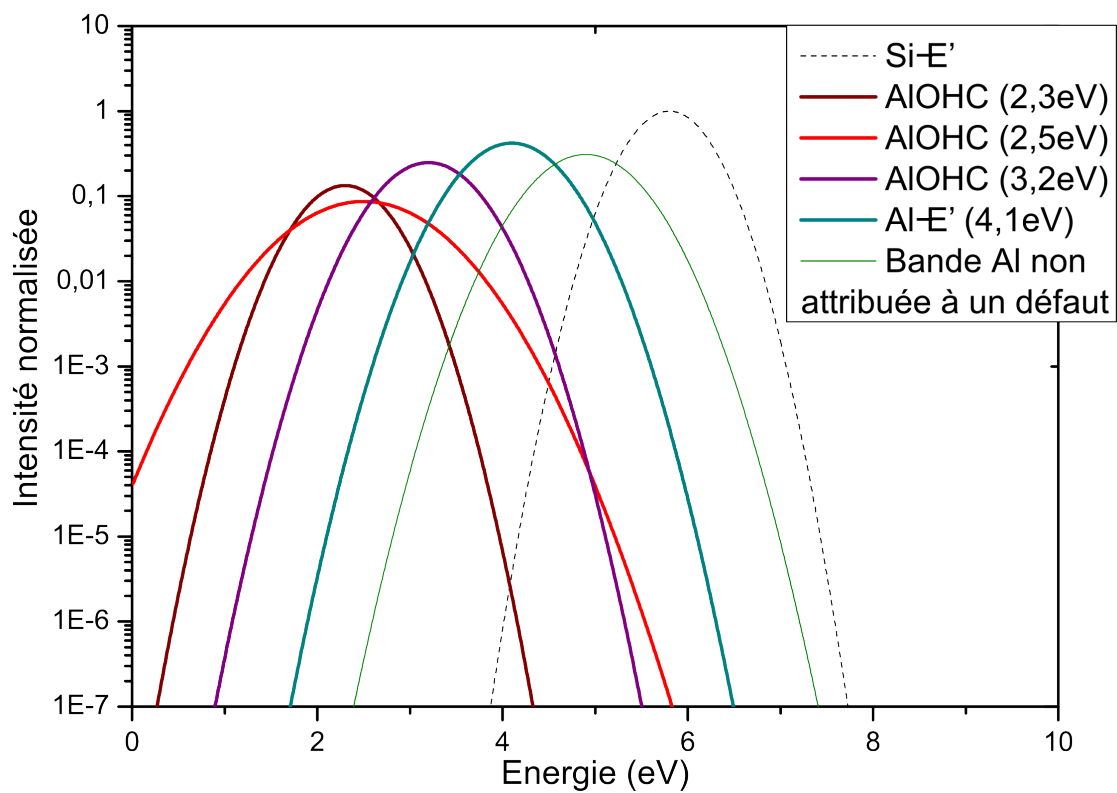


FIGURE A.4 – Représentation graphique des défauts liés à l'aluminium

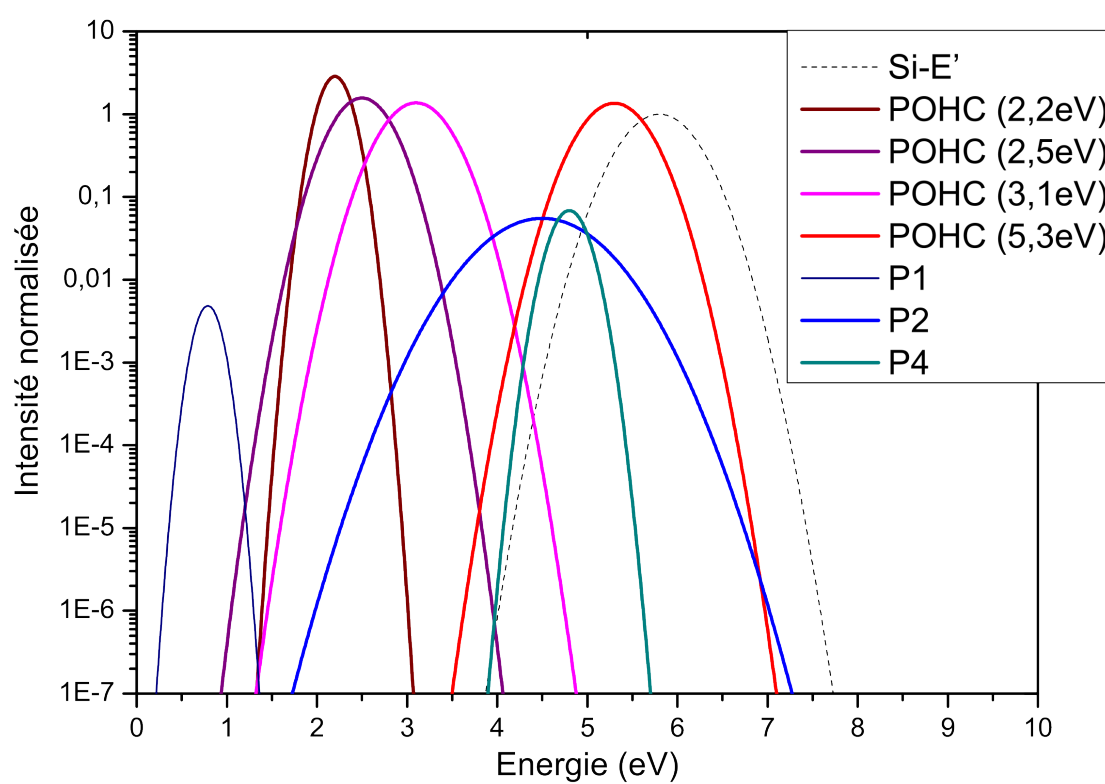


FIGURE A.5 – Représentation graphique des défauts liés au phosphore

ANNEXE 3 : SPECTRES DE RECUITS EN RPE

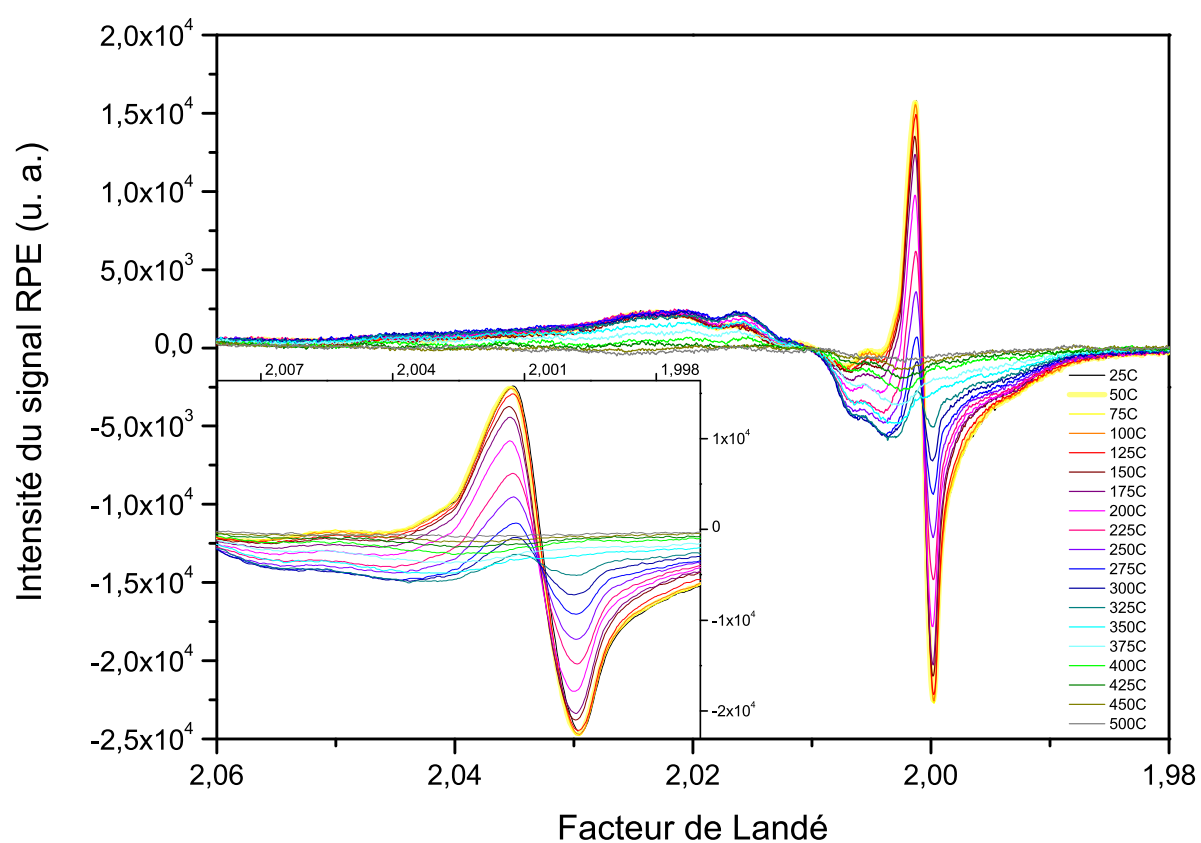


FIGURE A.6 – Spectres RPE présentant le recuit réalisé sur l'échantillon K05 après irradiation à 600 krad(SiO₂) avec des rayons γ en insert est proposé un agrandissement centré sur les centres E'

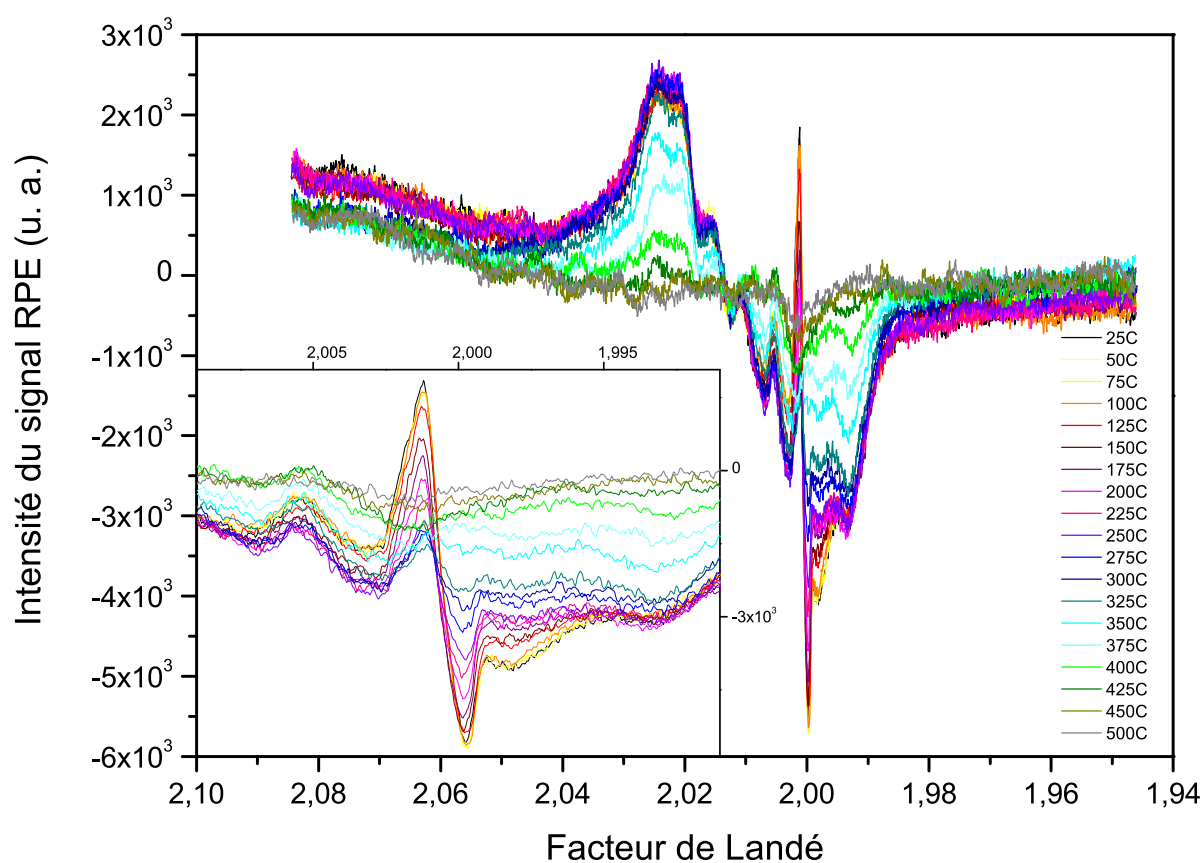


FIGURE A.7 – Spectres RPE présentant le recuit réalisé sur l'échantillon K10 après irradiation à 600 krad(SiO_2) avec des rayons γ en insert est proposé un agrandissement centré sur les centres E'

- [1] A. Ghatak and K. Thyagarajan, *An Introduction to Fiber Optics*. Cambridge University Press, 1998.
- [2] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, and T. Miyashita, "Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μm ," *Electron. Lett.*, **15**, 106 - 108, February, 1979.
- [3] Y. Yamamoto, T. Sasaki, T. Taru, M. Hirano, S. Ishikawa, M. Onishi, E. Sasaoka, and Y. Chigusa, "Water-free pure-silica-core fibre and its stability against hydrogen ageing," *Electron. Lett.*, **40**, 1401 - 1403, October, 2004.
- [4] M. W. Wright and G. C. Valley, "Yb-doped fiber amplifier for deep-space optical communications," *J. Lightwave Technol.*, **23**, no. 3, 1369 - 1374, Mar, 2005.
- [5] D. M. Boroson, A. Biswas, and B. L. Edwards, "MLCD: overview of NASA's Mars laser communications demonstration system," *Proc. SPIE*, **5338**, 16 - 28, 2004.
- [6] D. Colladon, "On the reflections of a ray of light inside a parabolic liquid stream," *Comptes Rendus de l'académie des sciences*, **15**, 800 - 802, Oct, 1842.
- [7] A. G. Bell, "On the production and reproduction of sound by light," *Am. J. Sci., Series 3 Vol. 20*, no. 118, 305 - 324, 1880.
- [8] A. Einstein, "On the quantum theory of radiation," *Physikalische Zeitschrift*, **18**, 121 - 128, March, 1917.
- [9] A. L. Schawlow and C. H. Townes, "Infrared and optical masers," *Phys. Rev.*, **112**, 1940 - 1949, Dec, 1958.
- [10] T. H. Maiman, "Stimulated optical radiation in ruby," *Nature*, **187**, 493 - 494, August, 1960.
- [11] E. Snitzer, "Proposed fiber cavities for optical masers," *J. Appl. Phys.*, **32**, no. 1, 36 - 39, 1961.
- [12] H. W. Etzel, H. W. Gandy, and R. J. Ginther, "Stimulated emission of infrared radiation from ytterbium activated silicate glass," *Appl. Opt.*, **1**, no. 4, 534 - 536, Jul, 1962.
- [13] E. Snitzer, "Glass lasers," *Appl. Opt.*, **5**, no. 10, 1487 - 1499, Oct, 1966.
- [14] K. C. Kao and G. A. Hockham, "Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies," *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, **113**, 1151 - 1158, July, 1966.
- [15] J. B. MacChesney, P. B. O'Connor, and H. M. Presby, "A new technique for the preparation of low-loss and graded-index optical fibers," *Proceedings of the IEEE*, **62**, no. 9, 1280 - 1281, Sept, 1974.

- [16] P. Kaiser and H. W. Astle, “[Low-loss single-material fibers made from pure fused silica](#),” *Bell System Technical Journal*, **53**, no. 6, 1021 - 1039, 1974.
- [17] K. Thyagarajan and A. Ghatak, *[Lasers: Fundamentals and Applications](#)*. Graduate Texts in Physics. Springer, 2010.
- [18] E. Desurvire, J. R. Simpson, and P. C. Becker, “[High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier](#),” *Opt. Lett.*, **12**, no. 11, 888 - 890, Nov, 1987.
- [19] M. Laurette, “[Les télécommunications par câbles sous-marins: l’avènement des fibres optiques](#),” *Annales des Télécommunications*, **41**, no. 1-2, 92 - 102, 1986.
- [20] P. Trischitta, M. Colas, M. Green, G. Wuzniak, and J. Arena, “[The TAT-12/13 cable network](#),” *IEEE Commun. Mag.*, **34**, no. 2, 24 - 28, Feb, 1996.
- [21] W. C. Barnett, H. Takahira, J. C. Baroni, and Y. Ogi, “[The TPC-5 Cable Network](#),” *IEEE Commun. Mag.*, **34**, no. 2, 36 - 40, Feb, 1996.
- [22] T. Tolker-Nielsen and J. C. Guillen, “[SILEX: The first European optical communication terminal in orbit](#),” *ESA bulletin*, **96**, no. 1, 1 - 3, 1998.
- [23] T. Tolker-Nielsen and G. Oppenhauser, “[In-orbit test result of an operational optical intersatellite link between ARTEMIS and SPOT4, SILEX](#),” *Proc. SPIE*, **4635**, 1 - 15, 2002.
- [24] V. Cazaubiel, G. Planche, V. Chorvalli, L. Le Hors, B. Roy, E. Giraud, L. Vaillon, F. Carré, and E. Decourbey, “[LOLA: A 40000 km optical link between an aircraft and a geostationary satellite](#),” *Sixth International Conference on Space Optics ESA/CNES*, 1 - 6, Jun, 2006.
- [25] ESA, “[Edrs](#),”.
- [26] J. A. Van Allen, C. E. McIlwain, and G. H. Ludwig, “[Radiation observations with satellite 1958](#),” *J. Geophys. Res.*, **64**, no. 3, 271 - 286, 1959.
- [27] J. A. Van Allen, “[The geomagnetically trapped corpuscular radiation](#),” *J. Geophys. Res.*, **64**, no. 11, 1683 - 1689, 1959.
- [28] D. N. Baker, S. G. Kanekal, V. C. Hoxie, M. G. Henderson, X. Li, H. E. Spence, S. R. Elkington, R. H. W. Friedel, J. Goldstein, M. K. Hudson, G. D. Reeves, R. M. Thorne, C. A. Kletzing, and S. G. Claudepierre, “[A long-lived relativistic electron storage ring embedded in earth’s outer Van Allen Belt](#),” *Science*, **340**, no. 6129, 186 - 190, 2013.
- [29] D. N. Baker, “[James Van Allen and His Namesake NASA Mission](#),” *Eos, Transactions American Geophysical Union*, **94**, no. 49, 469 - 484, 2013.
- [30] J. W. Wilson, L. W. Townsend, W. Schimmerling, G. S. Khandelwal, F. Khan, J. E. Nealy, F. A. Cucinotta, L. C. Simonsen, J. L. Shinn, and J. W. Norbury, “[Transport methods and interactions for space radiations](#),” in *Biological Effects and Physics of Solar and Galactic Cosmic Radiation*, vol. 243B of *NATO ASI Series*, p. 187 - 786. Springer US, 1993.
- [31] E. R. Benton and E. V. Benton, “[Space radiation dosimetry in low-earth orbit and beyond](#),” *Nucl. Instrum. Meth. B*, **184**, no. 1-2, 255 - 294, 2001.
- [32] G. Reitz, R. Beaujean, E. Benton, S. Burmeister, T. Dachev, S. Deme, M. Luszik-Bhadra, and P. Olko, “[Space radiation measurements on-board ISS—the dosmap experiment](#),” *Radiat. Prot. Dosim.*, **116**, no. 1-4, 374 - 379, 2005.

- [33] IRSN, “Rapport PRP–HOM N°2014-6 : Exposition de la population française aux rayonnements ionisants liée aux actes de diagnostic médical en 2012,”.
- [34] J. C. Gaborit, M. Silari, and L. Ulrici, “Radiation levels in the CERN large electron positron collider during the LEP 2 phase (68–105 geV),” *Nucl. Instrum. Meth. A*, **565**, no. 2, 333 - 350, 2006.
- [35] NIST, “Calcul des pouvoirs d’arrêt des protons,”.
- [36] NIST, “Calcul des pouvoirs d’arrêt des électrons,”.
- [37] S. H. Park and J. O. Kang, “Basics of particle therapy I: PHYSICS,” *Radiat. Oncol.*, **29**, no. 3, 135 - 146, 2011.
- [38] D. L. Griscom, “A minireview of the natures of radiation–induced point defects in pure and doped silica glasses and their visible/near–IR absorption bands, with emphasis on self–trapped holes and how they can be controlled,” *Physics Research International*, **2013**, 1 - 14, 2013.
- [39] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass,” *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, no. 10, 3841 - 3851, 1932.
- [40] R. L. Mozzi and B. E. Warren, “The structure of vitreous silica,” *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, no. 4, 164 - 172, Oct, 1969.
- [41] R. B. Laughlin, “Optical absorption edge of SiO₂,” *Phys. Rev. B*, **22**, 3021 - 3029, Sep, 1980.
- [42] R. Evrard and A. N. Trukhin, “Photoelectric properties and the energy gap of SiO₂,” *Phys. Rev. B*, **25**, 4102 - 4105, Mar, 1982.
- [43] L. Martin-Samos, G. Bussi, A. Ruini, E. Molinari, and M. J. Caldas, “Unraveling effects of disorder on the electronic structure of SiO₂ from first principles,” *Phys. Rev. B*, **81**, 1 - 4, Feb, 2010.
- [44] Z. A. Weinberg, G. W. Rubloff, and E. Bassous, “Transmission, photoconductivity, and the experimental band gap of thermally grown SiO₂ films,” *Phys. Rev. B*, **19**, 3107 - 3117, Mar, 1979.
- [45] R. A. Weeks, “Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz,” *J. Appl. Phys.*, **27**, no. 11, 1376 - 1381, 1956.
- [46] F. J. Feigl, W. B. Fowler, and K. L. Yip, “Oxygen vacancy model for the E’₁ center in SiO₂,” *Solid State Commun.*, **14**, no. 3, 225 - 229, 1974.
- [47] G. Buscarino, R. Boscaino, S. Agnello, and F. M. Gelardi, “Optical absorption and electron paramagnetic resonance of the E’_α center in amorphous silicon dioxide,” *Phys. Rev. B*, **77**, 1 - 5, Apr, 2008.
- [48] D. L. Griscom, “Characterization of three E’–center variants in x– and γ–irradiated high purity a-SiO₂,” *Nucl. Instrum. Meth. B*, **1**, no. 2, 481 - 488, 1984.
- [49] R. A. Weeks, “The many varieties of E’ centers a review,” *J. Non-Cryst. Solids*, **179**, 1 - 9, 1994.
- [50] G. Buscarino, S. Agnello, and F. M. Gelardi, “Characterization of E’_δ and triplet point defects in oxygen-deficient amorphous silicon dioxide,” *Phys. Rev. B*, **73**, 1 - 8, Jan, 2006.
- [51] D. L. Griscom, “E’ center in glassy SiO₂: ¹⁷O, ¹H, and "very weak" ²⁹Si superhyperfine structure,” *Phys. Rev. B*, **22**, 4192 - 4202, Nov, 1980.

- [52] L. Skuja, “Optically active oxygen—deficiency—related centers in amorphous silicon dioxide,” *J. Non-Cryst. Solids*, **239**, no. 1–3, 16 - 48, 1998.
- [53] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, and K. Kajihara, “Defects in oxide glasses,” *physica status solidi (c)*, **2**, no. 1, 15 - 24, 2005.
- [54] K. Chah, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, and G. Petite, “Micro-raman and EPR studies of β -radiation damages in aluminosilicate glass,” *Nucl. Instrum. Meth. B*, **191**, no. 1–4, 337 - 341, 2002.
- [55] E. P. O’Reilly and J. Robertson, “Theory of defects in vitreous silicon dioxide,” *Phys. Rev. B*, **27**, 3780 - 3795, Mar, 1983.
- [56] H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja, and M. Hirano, “Vacuum ultraviolet optical absorption band of non-bridging oxygen hole centers in SiO_2 glass,” *Solid State Commun.*, **122**, no. 3–4, 117 - 120, 2002.
- [57] L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, and H. Hosono, “Visible to vacuum-UV range optical absorption of oxygen dangling bonds in amorphous SiO_2 ,” *Phys. Rev. B*, **84**, 205 - 206, Nov, 2011.
- [58] L. Skuja, “The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO_2 ,” *J. Non-Cryst. Solids*, **179**, no. 0, 51 - 69, 1994.
- [59] D. L. Griscom, M. Stapelbroek, and E. J. Friebele, “Esr studies of damage processes in X-irradiated high purity a- SiO_2 : OH and characterization of the formyl radical defect,” *J. Chem. Phys.*, **78**, no. 4, 1638 - 1651, 1983.
- [60] T. Suzuki, L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, “Electronic structure of oxygen dangling bond in glassy SiO_2 : The role of hyperconjugation,” *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 1 - 4, May, 2003.
- [61] L. Skuja, K. Kajihara, T. Kinoshita, M. Hirano, and H. Hosono, “The behavior of interstitial oxygen atoms induced by F_2 laser irradiation of oxygen-rich glassy SiO_2 ,” *Nucl. Instrum. Meth. B*, **191**, no. 1–4, 127 - 130, 2002.
- [62] N. Kuzuu and H. Horikoshi, “X-ray induced absorption in fused silica containing various amounts of OH,” *J. Appl. Phys.*, **97**, no. 9, 1 - 8, 2005.
- [63] M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele, and G. H. J. Sigel, “Oxygen—associated trapped—hole centers in high—purity fused silicas,” *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, no. 1–3, 313 - 326, 1979. Electronic Properties and Structure of Amorphous Solids.
- [64] E. J. Friebele, D. L. Griscom, M. Stapelbroek, and R. A. Weeks, “Fundamental defect centers in glass: The peroxy radical in irradiated, high-purity, fused silica,” *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1346 - 1349, May, 1979.
- [65] D. L. Griscom and E. J. Friebele, “Fundamental defect centers in glass: ^{29}Si hyperfine structure of the nonbridging oxygen hole center and the peroxy radical in $\alpha\text{-SiO}_2$,” *Phys. Rev. B*, **24**, 4896 - 4898, Oct, 1981.
- [66] D. L. Griscom, “Self-trapped holes in pure-silica glass: A history of their discovery and characterization and an example of their critical significance to industry,” *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, no. 23–25, 2601 - 2617, 2006.
- [67] Y. Sasajima and K. Tanimura, “Optical transitions of self—trapped holes in amorphous SiO_2 ,” *Phys. Rev. B*, **68**, 1 - 7, Jul, 2003.

- [68] G. Pacchioni, L. Skuja, and D. Griscom, *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology: Science and Technology*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2000.
- [69] K. Awazu and H. Kawazoe, “O₂ molecules dissolved in synthetic silica glasses and their photochemical reactions induced by ArF excimer laser radiation,” *J. Appl. Phys.*, **68**, no. 7, 3584 - 3591, 1990.
- [70] K. Awazu and H. Kawazoe, “Gaseous species and their photochemical reaction in SiO₂,” *J. Non-Cryst. Solids*, **179**, no. 0, 214 - 225, 1994.
- [71] D. Di Francesca, S. Girard, S. Agnello, C. Marcandella, P. Paillet, A. Boukenter, F. Gelardi, and Y. Ouerdane, “Near infrared radio–luminescence of O₂ loaded radiation hardened silica optical fibers: A candidate dosimeter for harsh environments,” *Appl. Phys. Lett.*, **105**, no. 18, 1 - 4, 2014.
- [72] T. E. Tsai and D. L. Griscom, “On the structures of hydrogen–associated defect centers in irradiated high–purity a–SiO₂:OH,” *J. Non-Cryst. Solids*, **91**, no. 2, 170 - 179, 1987.
- [73] S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, and F. M. Gelardi, “Creation of paramagnetic defects by gamma irradiation in amorphous silica,” *Appl. Magn. Res.*, **19**, no. 3-4, 579 - 585, 2000.
- [74] T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, “Formation and decay mechanisms of electron–hole pairs in amorphous SiO₂,” *Appl. Phys. Lett.*, **80**, no. 7, 1147 - 1149, 2002.
- [75] A. L. Tomashuk and M. O. Zabezhailov, “Formation mechanisms of precursors of radiation–induced color centers during fabrication of silica optical fiber preform,” *J. Appl. Phys.*, **109**, no. 8, 1 - 12, 2011.
- [76] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, and T. Handa, “Aluminum or phosphorus co–doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium–doped silica glass,” *J. Appl. Phys.*, **59**, no. 10, 3430 - 3436, 1986.
- [77] A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, and M. Ferrari, “Clustering of rare earth in glasses aluminum effect: experiments and modeling,” *J. Non-Cryst. Solids*, **348**, no. 0, 44 - 50, 2004.
- [78] T. Deschamps, N. Ollier, H. Vezin, and C. Gonnet, “Clusters dissolution of Yb³⁺ in codoped SiO₂–Al₂O₃–P₂O₅ glass fiber and its relevance to photodarkening,” *J. Chem. Phys.*, **136**, no. 1, 1 - 4, 2012.
- [79] R. Schnadt and A. Rauber, “Motional effects in the trapped–hole center in smoky quartz,” *Solid State Commun.*, **9**, no. 2, 159 - 161, 1971.
- [80] J. A. Weil, “A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz,” *Phys. Chem. Miner.*, **10**, no. 4, 149 - 165, 1984.
- [81] V. V. Laguta, M. Nikl, A. Vedda, E. Mihokova, J. Rosa, and K. Blazek, “Hole and electron traps in the YAlO₃ single crystal scintillator,” *Phys. Rev. B*, **80**, 1 - 10, Jul, 2009.
- [82] J. C. Lagomacini, D. Bravo, A. Martín, F. J. López, P. Martín, and A. Ibarra, “Growth kinetics of ALOHC defects in γ –irradiated silica glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **403**, no. 0, 5 - 8, 2014.

- [83] D. A. Dutt, P. L. Higby, and D. L. Griscom, “An electron spin resonance study of X-irradiated calcium aluminosilicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **130**, no. 1, 41 - 51, 1991.
- [84] D. A. Dutt, P. L. Higby, C. I. Merzbacher, and D. L. Griscom, “Compositional dependence of trapped hole centers in gamma-irradiated calcium aluminosilicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **135**, no. 2-3, 122 - 130, 1991.
- [85] H. Hosono and H. Kawazoe, “Radiation-induced coloring and paramagnetic centers in synthetic SiO₂:Al glasses,” *Nucl. Instrum. Meth. B*, **91**, no. 1-4, 395 - 399, 1994.
- [86] A. N. Trukhin, J. Teteris, A. Fedotov, D. L. Griscom, and G. Buscarino, “Photosensitivity of SiO₂-Al and SiO₂-Na glasses under ArF (193 nm) laser,” *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, no. 18-21, 1066 - 1074, 2009.
- [87] N. Koumvakalis, “Defects in crystalline SiO₂:optical absorption of the aluminum-associated hole center,” *J. Appl. Phys.*, **51**, no. 10, 5528 - 5532, 1980.
- [88] K. L. Brower, “Electron paramagnetic resonance of the aluminum interstitial in silicon,” *Phys. Rev. B*, **1**, 1908 - 1917, Mar, 1970.
- [89] K. L. Brower, “Electron paramagnetic resonance of Al E₁’ centers in vitreous silica,” *Phys. Rev. B*, **20**, 1799 - 1811, Sep, 1979.
- [90] U. Hoppe, “A structural model for phosphate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **195**, no. 1-2, 138 - 147, 1996.
- [91] V. G. Plotnichenko, V. O. Sokolov, V. V. Koltashev, V. B. Sulimov, and E. M. Dianov, “UV-irradiation-induced structural transformation in phosphosilicate glass fiber,” *Opt. Lett.*, **23**, no. 18, 1447 - 1449, Sep, 1998.
- [92] D. L. Griscom, E. J. Friebele, K. J. Long, and J. W. Fleming, “Fundamental defect centers in glass : Electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers,” *J. Appl. Phys.*, **54**, no. 7, 3743 - 3762, 1983.
- [93] M. Fanciulli, E. Bonera, S. Nokhrin, and G. Pacchioni, “Phosphorous ²¹oxygen hole centers in phosphosilicate glass films,” *Phys. Rev. B*, **74**, 1 - 10, Oct, 2006.
- [94] G. Origlio, F. Messina, S. Girard, M. Cannas, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, “Spectroscopic studies of the origin of radiation-induced degradation in phosphorus-doped optical fibers and preforms,” *J. Appl. Phys.*, **108**, no. 12, 1 - 7, 2010.
- [95] H. Ebendorff-Heidepriem and D. Ehrt, “Effect of Tb³⁺ ions on X-ray-induced defect formation in phosphate containing glasses,” *Opt. Mater.*, **18**, no. 4, 419 - 430, 2002.
- [96] D. Möncke and D. Ehrt, “Irradiation induced defects in glasses resulting in the photoionization of polyvalent dopants,” *Opt. Mater.*, **25**, no. 4, 425 - 437, 2004.
- [97] R. A. Weeks and P. J. Bray, “Electron spin resonance spectra of gamma-ray-irradiated phosphate glasses and compounds: Oxygen vacancies,” *J. Chem. Phys.*, **48**, no. 1, 5 - 13, 1968.
- [98] S. Girard, J. Kuhnenn, A. Gusarov, B. Brichard, M. Van Uffelen, Y. Ouerdane, A. Boukenter, and C. Marcandella, “Radiation effects on silica-based optical fibers: Recent advances and future challenges,” *IEEE T. Nucl. Sci.*, **60**, no. 3, 2015 - 2036, June, 2013.

- [99] J. S. Stroud, "Color-center kinetics in cerium-containing glass," *J. Chem. Phys.*, **43**, no. 7, 2442 - 2450, 1965.
- [100] G. H. Sigel and B. D. Evans, "Effects of ionizing radiation on transmission of optical fibers," *Appl. Phys. Lett.*, **24**, no. 9, 410 - 412, 1974.
- [101] M. Engholm, P. Jelger, F. Laurell, and L. Norin, "Improved photodarkening resistivity in ytterbium-doped fiber lasers by cerium codoping," *Opt. Lett.*, **34**, no. 8, 1285 - 1287, Apr, 2009.
- [102] J. S. Stroud, "Color centers in a cerium-containing silicate glass," *The Journal of Chemical Physics*, **37**, no. 4, 836-841, 1962.
- [103] Z. Gu, "Spectroscopic properties of doped silica glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **52**, no. 1-3, 337 - 345, 1982. Beijing International Symposium on Glass.
- [104] M. L. Brandily-Anne, J. Lumeau, L. Glebova, and L. B. Glebov, "Specific absorption spectra of cerium in multicomponent silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, no. 44-49, 2337 - 2343, 2010. 12th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS 12).
- [105] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, "The spectra of the doubly and triply ionized rare earths," *Appl. Opt.*, **2**, no. 7, 675 - 686, Jul, 1963.
- [106] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, vol. 44. Springer, 1994.
- [107] W. J. Manthey, "Crystal field and site symmetry of trivalent cerium ions in CaF_2 : The C_{4v} and C_{3v} centers with interstitial-fluoride charge compensator," *Phys. Rev. B*, **8**, 4086 - 4098, Nov, 1973.
- [108] W. B. Im, R. Seshadri, and S. P. DenBaars, "Patents : Yellow emitting phosphors based on Ce^{3+} -doped aluminate and via solid solution for solid-state lighting applications,". US Patent 8,163,203.
- [109] N. C. Ramesh Babu, C. Srinivasa Rao, G. Naga Raju, V. Ravi Kumar, I. V. Kityk, and N. Veeraiah, "Influence of yttrium ions on the emission transfer features of $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lithium silicate glasses," *Opt. Mater.*, **34**, no. 8, 1381 - 1388, 2012.
- [110] L. Pidol, B. Viana, A. Galtayries, and P. Dorenbos, "Energy levels of lanthanide ions in a $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ host," *Phys. Rev. B*, **72**, 1 - 9, Sep, 2005.
- [111] A. Vedda, N. Chiodini, D. Di Martino, M. Fasoli, S. Keffer, A. Lauria, M. Martini, F. Moretti, G. Spinolo, M. Nikl, N. Solovieva, and G. Brambilla, " Ce^{3+} -doped fibers for remote radiation dosimetry," *Appl. Phys. Lett.*, **85**, no. 26, 6356 - 6358, 2004.
- [112] M. Fasoli, A. Vedda, A. Lauria, F. Moretti, E. Rizzelli, N. Chiodini, F. Meinardi, and M. Nikl, "Effect of reducing sintering atmosphere on Ce-doped sol-gel silica glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, no. 18-21, 1140 - 1144, 2009.
- [113] J. S. Stroud, "Photoionization of Ce^{3+} in glass," *J. Chem. Phys.*, **35**, no. 3, 844 - 850, 1961.
- [114] J. M. Sun, S. Prucnal, W. Skorupa, M. Helm, L. Rebohle, and T. Gebel, "Increase of blue electroluminescence from Ce-doped SiO_2 layers through sensitization by Gd^{3+} ions," *Appl. Phys. Lett.*, **89**, no. 9, 1 - 3, 2006.
- [115] S. G. Demos, P. R. Ehrmann, S. R. Qiu, K. I. Schaffers, and T. I. Suratwala, "Dynamics of defects in Ce^{3+} doped silica affecting its performance as protective filter in ultraviolet high-power lasers," *Opt. Express*, **22**, no. 23, 28798 - 28809, Nov, 2014.

- [116] D. Malterre, J. Durand, A. Siari, A. Menny, G. Krill, and G. Marchal, “Evidence of valence fluctuations in ytterbium based amorphous alloys,” *J. Phys. Colloques*, **49**, no. C8, 1361 - 1362, 1988.
- [117] W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, P. Strange, H. Winter, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, L. Fast, and J. M. Wills, “Electronic configuration of yb compounds,” *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3900 - 3903, Nov, 1999.
- [118] H. M. Pask, R. J. Carman, D. C. Hanna, A. C. Tropper, C. J. Mackechnie, P. R. Barber, and J. M. Dawes, “Ytterbium—doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1-1,2 μm region,” *IEEE J. Quantum Elec.*, **1**, no. 1, 2 - 13, Apr, 1995.
- [119] D. C. Hanna, R. M. Percival, I. R. Perry, R. G. Smart, P. J. Suni, and A. C. Tropper, “An Ytterbium-doped monomode fibre laser: Broadly tunable operation from 1,010 μm to 1,162 μm and three—level operation at 974 nm,” *J. Mod. Optics*, **37**, no. 4, 517 - 525, 1990.
- [120] R. Paschotta, J. Nilsson, A. C. Tropper, and D. C. Hanna, “Ytterbium—doped fiber amplifiers,” *IEEE J. Quantum Elec.*, **33**, no. 7, 1049 - 1056, Jul, 1997.
- [121] C. C. Robinson and J. T. Fournier, “Co—ordination of Yb^{3+} in phosphate, silicate, and germanate glasses,” *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, no. 5, 895 - 904, 1970.
- [122] J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, and T. Georges, “High—efficiency ytterbium—doped fluoride fibre laser,” *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, no. 0, 270 - 273, 1993.
- [123] K. Lu and N. K. Dutta, “Spectroscopic properties of Yb—doped silica glass,” *J. Appl. Phys.*, **91**, no. 2, 576 - 581, 2002.
- [124] D. J. Richardson, J. Nilsson, and W. A. Clarkson, “High power fiber lasers: current status and future perspectives,” *J. Opt. Soc. Am. B*, **27**, no. 11, 63 - 92, Nov, 2010.
- [125] N. Ollier, R. Planchais, and B. Boizot, “EPR study of Yb—doped irradiated glasses,” *Nucl. Instrum. Meth. B*, **266**, no. 12–13, 2854 - 2858, 2008.
- [126] N. Ollier, J.-L. Doualan, V. Pukhkaya, T. Charpentier, R. Moncorgé, and S. Sen, “Evolution of Yb^{3+} environment and luminescence properties under ionizing irradiation in aluminoborosilicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, no. 3, 1037 - 1043, 2011.
- [127] N. Ollier and V. Pukhkaya, “Point defect stability in gamma irradiated aluminoborosilicate glasses: Influence of Yb^{3+} doping ions,” *Nucl. Instrum. Meth. B*, **277**, no. 0, 121 - 125, 2012.
- [128] T. Bodziony and S. M. Kaczmarek, “New low symmetry centres of Yb^{3+} impurities in lithium niobate single crystal,” *Opt. Mater.*, **29**, no. 11, 1440 - 1446, 2007.
- [129] T. Ishii, “First-principles calculations for the cooperative transitions of Yb^{3+} dimer clusters in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and Y_2O_3 crystals,” *J. Chem. Phys.*, **122**, no. 2, 1 - 6, 2005.
- [130] E. Nakazawa and S. Shionoya, “Cooperative luminescence in YbPO_4 ,” *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1710 - 1712, Dec, 1970.
- [131] S. Magne, Y. Ouerdane, M. Druetta, J. P. Goure, P. Ferdinand, and G. Monnom, “Cooperative luminescence in an ytterbium—doped silica fibre,” *Opt. Commun.*, **111**, no. 3–4, 310 - 316, 1994.

-
- [132] R. T. Wegh and A. Meijerink, “Cooperative luminescence of ytterbium(III) in La_2O_3 ,” *Chem. Phys. Lett.*, **246**, no. 4–5, 495 - 498, 1995.
 - [133] M. J. V. Bell, W. G. Quirino, S. L. Oliveira, D. F. de Sousa, and L. A. O. Nunes, “Cooperative luminescence in Yb^{3+} -doped phosphate glasses,” *J. Phys-Condens. Mat.*, **15**, no. 27, 4877 – 4887, 2003.
 - [134] P. Goldner, B. Schaudel, and M. Prassas, “Dependence of cooperative luminescence intensity on Yb^{3+} spatial distribution in crystals and glasses,” *Phys. Rev. B*, **65**, 1 - 10, Jan, 2002.
 - [135] M. Engholm, L. Norin, and D. Aberg, “Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium–doped aluminosilicate glass under UV excitation,” *Opt. Lett.*, **32**, no. 22, 3352 - 3354, Nov, 2007.
 - [136] M. Engholm and L. Norin, “Preventing photodarkening in ytterbium–doped high power fiber lasers; correlation to the UV–transparency of the core glass,” *Opt. Express*, **16**, no. 2, 1260 - 1268, Jan, 2008.
 - [137] M. Engholm and L. Norin, “Reduction of photodarkening in Yb/Al–doped fiber lasers,” *Proc. SPIE*, **6873**, 1 – 8, 2008.
 - [138] M. Engholm and L. Norin, “Comment on "photodarkening in Yb–doped aluminosilicate fibers induced by 488 nm irradiation",” *Opt. Lett.*, **33**, no. 11, 1216 - 1216, Jun, 2008.
 - [139] A. A. Rybaltovsky, K. K. Bobkov, V. V. Velmiskin, A. A. Umnikov, I. A. Shestakova, A. N. Guryanov, M. E. Likhachev, M. M. Bubnov, and E. M. Dianov, “The Yb–doped aluminosilicate fibers photodarkening mechanism based on the charge–transfer state excitation,” *Proc. SPIE*, **8961**, 1 - 12, 2014.
 - [140] C. Pédrini, “Electronic processes in rare earth activated wide gap materials,” *physica status solidi (a)*, **202**, no. 2, 185 - 194, 2005.
 - [141] A. A. Rybaltovsky, A. A. Umnikov, K. K. Bobkov, D. S. Lipatov, A. N. Romanov, M. E. Likhachev, V. B. Sulimov, A. N. Gur’yanov, M. M. Bubnov, and E. Dianov, “Role of oxygen hole centres in the photodarkening of ytterbium–doped phosphosilicate fibre,” *Quantum Electronics*, **43**, no. 11, 1037 - 1042, 2013.
 - [142] E. Nakazawa, “Charge-transfer type luminescence of Yb^{3+} ions in LuPO_4 and YPO_4 ,” *Chem. Phys. Lett.*, **56**, no. 1, 161 - 163, 1978.
 - [143] E. Nakazawa, “Charge transfer type luminescence of Yb^{3+} ions in RPO_4 and $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{R}=\text{Y}$, La , and Lu),” *J. Lumin.*, **18–19**, Part 1, no. 0, 272 - 276, 1979.
 - [144] S. Kuck, M. Henke, and K. Rademaker, “Crystal growth and spectroscopic investigation of Yb^{2+} –doped fluoride crystals,” *LASER PHYSICS*, **11**, no. 1, 116 - 119, 2001.
 - [145] S. Lizzo, A. Meijerink, and G. Blasse, “Luminescence of divalent ytterbium in alkaline earth sulphates,” *J. Lumin.*, **59**, no. 3, 185 - 194, 1994.
 - [146] S. Lizzo, A. Meijerink, G. J. Dirksen, and G. Blasse, “Luminescence of divalent ytterbium in magnesium fluoride crystals,” *J. Lumin.*, **63**, no. 5–6, 223 - 234, 1995.
 - [147] S. Lizzo, E. P. Klein, N. Nagelvoort, R. Erens, A. Meijerink, and G. Blasse, “On the quenching of Yb^{2+} luminescence in different host lattices,” *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, no. 6, 963 - 968, 1997.

- [148] M. Henke, J. Perßon, and S. Kück, “Preparation and spectroscopy of Yb^{2+} –doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 and LiBaF_3 ,” *J. Lumin.*, **87-89**, 1049 - 1051, 2000.
- [149] A. Bensalah, M. Nikl, E. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, H. Sato, T. Fukuda, and G. Boulon, “Excited-state dynamics of Yb^{2+} in LiCaAlF_6 single crystal,” *Radiation Measurements*, **38**, no. 4–6, 545 - 548, 2004.
- [150] J. Kirchhof, S. Unger, A. Schwuchow, S. Grimm, and V. Reichel, “Materials for high–power fiber lasers,” *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, no. 23–25, 2399 - 2403, 2006.
- [151] C. Xia, G. Zhou, Y. Han, X. Zhao, and L. Hou, “Luminescence of Yb^{2+} , Yb^{3+} co–doped silica glass for white light source,” *Opt. Mater.*, **34**, no. 5, 769 - 771, 2012.
- [152] C. Xia, G. Zhou, Y. Han, X. Zhao, C. Wang, and L. Hou, “Investigation on preparation and spectroscopic properties of Yb^{2+} –doped silica-based glass prepared by the oxyhydrogen flame fusing process,” *Opt. Mater.*, **35**, no. 12, 2561 - 2564, 2013.
- [153] S. Rydberg and M. Engholm, “Experimental evidence for the formation of divalent ytterbium in the photodarkening process of Yb-doped fiber lasers,” *Opt. Express*, **21**, no. 6, 6681 - 6688, Mar, 2013.
- [154] K. Saito, “Mechanisms of photodarkening and methods to investigate the structural changes,” *LIFT 1st International Workshop on Photodarkening in Optical Fibres*, 1 - 36, 1964.
- [155] J. J. Koponen, M. J. Söderlund, S. K. T. Tammela, D. Klinerb, and J. Koplowb, “Photodarkening rate in ytterbium doped silica fibers,” *Technology*, **75**, no. C2, 1247 - 1256, 2002.
- [156] J. J. Koponen, M. J. Söderlund, S. K. T. Tammela, and H. Po, “Photodarkening in ytterbium–doped silica fibers,” *Proc. SPIE*, **5990**, 1 - 10, 2005.
- [157] A. D. Guzman Chávez, A. V. Kir’yanov, Y. O. Barmenkov, and N. N. Il’ichev, “Reversible photo–darkening and resonant photobleaching of ytterbium–doped silica fiber at in–core 977–nm and 543–nm irradiation,” *Laser Physics Letters*, **4**, no. 10, 734 - 739, 2007.
- [158] S. Yoo, C. Basu, A. J. Boyland, C. Sones, J. Nilsson, J. K. Sahu, and D. Payne, “Photodarkening in Yb–doped aluminosilicate fibers induced by 488 nm irradiation,” *Opt. Lett.*, **32**, no. 12, 1626 - 1628, Jun, 2007.
- [159] J. J. Koponen, M. J. Söderlund, H. J. Hoffman, and S. K. T. Tammela, “Measuring photodarkening from single–mode ytterbium doped silica fibers,” *Opt. Express*, **14**, no. 24, 11539 - 11544, Nov, 2006.
- [160] S. Jetschke, S. Unger, U. Ropke, and J. Kirchhof, “Photodarkening in yb doped fibers: experimental evidence of equilibrium states depending on the pump power,” *Opt. Express*, **15**, no. 22, 14838 - 14843, Oct, 2007.
- [161] J. J. Koponen, M. J. Söderlund, H. J. Hoffman, D. Kliner, and J. Koplow, “Photodarkening measurements in large mode area fibers,” *Proc. SPIE*, **6453**, 1 - 12, 2007.
- [162] J. J. Montiel i Ponsoda, M. Söderlund, J. Koplow, J. Koponen, A. Iho, and S. Honkanen, “Combined photodarkening and thermal bleaching measurement of an ytterbium–doped fiber,” *Proc. SPIE*, **7195**, 1 - 7, 2009.

- [163] S. M. Kaczmarek, T. Tsuboi, M. Ito, G. Boulon, and G. Leniec, “Optical study of $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ conversion in CaF_2 crystals,” *J. Phys-Condens. Mat.*, **17**, no. 25, 3772 - 3787, 2005.
- [164] P. D. Dragic, C. D. Carlson, and A. Croteau, “Characterization of defect luminescence in Yb doped silica fibers: part I NBOHC,” *Opt. Express*, **16**, no. 7, 4688 - 4697, Mar, 2008.
- [165] F. Mady, M. Benabdesselam, and W. Blanc, “Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbium-doped silica fibers,” *Opt. Lett.*, **35**, no. 21, 3541 - 3543, Nov, 2010.
- [166] Y. W. Lee, S. Sinha, M. J. F. Digonnet, R. L. Byer, and S. Jiang, “Measurement of high photodarkening resistance in heavily Yb^{3+} phosphate fibres,” *Electron. Lett.*, **44**, 14 - 16, January, 2008.
- [167] S. Jetschke, S. Unger, A. Schwuchow, M. Leich, and J. Kirchhof, “Efficient yb laser fibers with low photodarkening by optimization of the core composition,” *Opt. Express*, **16**, no. 20, 15540 - 15545, Sep, 2008.
- [168] T. Arai, K. Ichii, K. Okada, T. Kitabayashi, S. Tanigawa, and M. Fujimaki, “Photodarkening phenomenon in Yb-doped fibers,” *Fujikura Giho*, no. 115, 6 - 11, 2008.
- [169] T. Arai, K. Ichii, S. Tanigawa, and M. Fujimaki, “Defect analysis of photodarkened and gamma-ray irradiated ytterbium-doped silica glasses,” *Optical Fiber Communication Conference and National Fiber Optic Engineers Conference*, 1 - 3, 2009.
- [170] S. Jetschke, S. Unger, M. Leich, and J. Kirchhof, “Photodarkening kinetics as a function of Yb concentration and the role of Al codoping,” *Appl. Opt.*, **51**, no. 32, 7758 - 7764, Nov, 2012.
- [171] T. Deschamps, H. Vezin, C. Gonnet, and N. Ollier, “Evidence of AlOHC responsible for the radiation-induced darkening in Yb doped fiber,” *Opt. Express*, **21**, no. 7, 8382 - 8392, Apr, 2013.
- [172] M. Chiesa, K. Mattsson, S. Taccheo, T. Robin, L. Lablonde, D. Mechin, and D. Milanese, “Defects induced in $\text{Yb}^{3+}\text{Ce}^{3+}$ co-doped aluminosilicate fiber glass preforms under UV and γ -ray irradiation,” *J. Non-Cryst. Solids*, **403**, no. 0, 97 - 101, 2014.
- [173] S. Jetschke and U. Ropke, “Power-law dependence of the photodarkening rate constant on the inversion in Yb doped fibers,” *Opt. Lett.*, **34**, no. 1, 109 - 111, Jan, 2009.
- [174] J. Koponen, M. Laurila, M. Söderlund, J. J. Montiel i Ponsoda, and A. Iho, “Benchmarking and measuring photodarkening in Yb doped fibers,” *Proc. SPIE*, **7195**, 1 - 14, 2009.
- [175] A. Schwuchow, S. Unger, S. Jetschke, and J. Kirchhof, “Advanced attenuation and fluorescence measurement methods in the investigation of photodarkening and related properties of ytterbium-doped fibers,” *Appl. Opt.*, **53**, no. 7, 1466 - 1473, Mar, 2014.
- [176] H. Gebavi, S. Taccheo, L. Lablonde, B. Cadier, T. Robin, D. Méchin, and D. Tregoat, “Mitigation of photodarkening phenomenon in fiber lasers by 633 nm light exposure,” *Opt. Lett.*, **38**, no. 2, 196 - 198, Jan, 2013.

- [177] H. Gebavi, S. Taccheo, D. Mechin, D. Tregoat, A. Monteville, B. Cadier, and T. Robin, “[Photobleaching investigation of photo-darkened fiber using 633 nm irradiation: evidence of color center time evolution and losses mitigation,](#)” *Proc. SPIE*, **8601**, 1 - 5, 2013.
- [178] S. Girard, Y. Ouerdane, B. Tortech, C. Marcandella, T. Robin, B. Cadier, J. Baggio, P. Paillet, V. Ferlet-Cavrois, A. Boukenter, J.-P. Meunier, J. R. Schwank, M. R. Shaneyfelt, P. E. Dodd, and E. W. Blackmore, “[Radiation effects on ytterbium- and ytterbium/erbium-doped double-clad optical fibers,](#)” *IEEE T. Nucl. Sci.*, **56**, no. 6, 3293 - 3299, Dec, 2009.
- [179] S. Girard, Y. Ouerdane, M. Vivona, B. Tortech, T. Robin, A. Boukenter, C. Marcandella, B. Cadier, and J. P. Meunier, “[Radiation effects on rare-earth doped optical fibers,](#)” *Proc. SPIE*, **7817**, 1 - 10, 2010.
- [180] A. V. Kir’yanov, “[Electron-irradiation and photo-excitation darkening and bleaching of Yb doped silica fibers: Comparison,](#)” *Optics and Photonics Journal*, **1**, no. 04, 155 - 166, 2011.
- [181] B. P. Fox, K. Simmons-Potter, J. H. Simmons, J. W. J. Thomes, R. P. Bambha, and D. A. V. Kliner, “[Radiation damage effects in doped fiber materials,](#)” *Proc. SPIE*, **6873**, 1 - 9, 2008.
- [182] B. P. Fox, K. Simmons-Potter, J. W. J. Thomes, D. C. Meister, R. P. Bambha, and D. A. V. Kliner, “[Temperature and dose-rate effects in gamma irradiated rare-earth doped fibers,](#)” *Proc. SPIE*, **7095**, 1 - 8, 2008.
- [183] B. P. Fox, K. Simmons-Potter, S. W. Moore, J. H. Fisher, and D. C. Meister, “[Gamma-radiation-induced photodarkening in actively pumped Yb³⁺-doped optical fiber and investigation of post-irradiation transmittance recovery,](#)” *Proc. SPIE*, **7434**, 1 - 9, 2009.
- [184] B. P. Fox, K. Simmons-Potter, D. A. V. Kliner, and S. W. Moore, “[Effect of low-earth orbit space on radiation-induced absorption in rare-earth-doped optical fibers,](#)” *J. Non-Cryst. Solids*, **378**, no. 0, 79 - 88, 2013.
- [185] M. Vivona, S. Girard, C. Marcandella, T. Robin, B. Cadier, M. Cannas, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, “[Influence of ce codoping and H₂ pre-loading on Er/Yb-doped fiber: Radiation response characterized by confocal micro-luminescence,](#)” *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, no. 8-9, 1963 - 1965, 2011.
- [186] S. Girard, M. Vivona, A. Laurent, B. Cadier, C. Marcandella, T. Robin, E. Pinsard, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, “[Radiation hardening techniques for Er/Yb doped optical fibers and amplifiers for space application,](#)” *Opt. Express*, **20**, no. 8, 8457 - 8465, Apr, 2012.
- [187] R. X. Xing, Y. B. Sheng, Z. J. Liu, H. Q. Li, Z. W. Jiang, J. G. Peng, L. Y. Yang, J. Y. Li, and N. L. Dai, “[Investigation on radiation resistance of Er/Ce co-doped silicate glasses under 5 kGy gamma-ray irradiation,](#)” *Opt. Mater. Express*, **2**, no. 10, 1329 - 1335, Oct, 2012.
- [188] E. J. Friebele and M. E. Gingerich, “[Photobleaching effects in optical fiber waveguides,](#)” *Appl. Opt.*, **20**, no. 19, 3448 - 3452, Oct, 1981.
- [189] M. Leich, U. Ropke, S. Jetschke, S. Unger, V. Reichel, and J. Kirchhof, “[Non-isothermal bleaching of photodarkened yb-doped fibers,](#)” *Opt. Express*, **17**, no. 15, 12588 - 12593, Jul, 2009.

- [190] M. J. Soderlund, J. J. Montiel i Ponsoda, J. P. Koplow, and S. Honkanen, "Heat-induced darkening and spectral broadening in photodarkened ytterbium-doped fiber under thermal cycling," *Opt. Express*, **17**, no. 12, 9940 - 9946, Jun, 2009.
- [191] I. Manek-Hönniger, J. Boulet, T. Cardinal, F. Guillen, S. Ermenoux, M. Podgorski, R. Bello Doua, and F. Salin, "Photodarkening and photobleaching of an ytterbium-doped silica double-clad LMA fiber," *Opt. Express*, **15**, no. 4, 1606 - 1611, Feb, 2007.
- [192] B. Brichard, S. Van Ierschot, and C. Hendrickx, "On the use of photobleaching and thermal annealing to recover the optical transmission in irradiated pure silica fibres," *IEEE RADECS proc.*, 1 - 4, Sept, 2007.
- [193] R. Piccoli, H. Gebavi, S. Taccheo, L. Lablonde, B. Cadier, T. Robin, A. Monteville, O. Le Goffic, D. Landais, D. Mechin, D. Milanese, and T. Brand, "Photodarkening mitigation in Yb-doped fiber lasers by 405 nm irradiation," *Advanced Solid-State Lasers Congress*, 1 - 3, 2013.
- [194] R. Piccoli, T. Robin, D. Méchin, T. Brand, U. Klotzbach, and S. Taccheo, "Effective mitigation of photodarkening in Yb-doped lasers based on Al-silicate using UV/visible light," *Proc. SPIE*, **8961**, 7638 - 7643, 2014.
- [195] K. V. Zotov, M. E. Likhachev, A. L. Tomashuk, A. F. Kosolapov, M. M. Bubnov, M. V. Yashkov, A. N. Guryanov, and E. M. Dianov, "Radiation resistant er-doped fibers: Optimization of pump wavelength," *IEEE Photonic. Tech. L.*, **20**, no. 17, 1476 - 1478, Sept, 2008.
- [196] A. G. Murzin, D. S. Prilezhaev, and V. A. Fromzel, "Some features of laser excitation of ytterbium-erbium glasses," *Soviet Journal of Quantum Electronics*, **15**, no. 3, 349 - 353, 1985.
- [197] M. Leich, S. Jetschke, S. Unger, and J. Kirchhof, "Temperature influence on the photodarkening kinetics in Yb-doped silica fibers," *J. Opt. Soc. Am. B*, **28**, no. 1, 65 - 68, Jan, 2011.
- [198] F. Mady, M. Benabdesselam, Y. Mebrouk, and B. Dussardier, "Radiation effects in ytterbium-doped silica optical fibers: traps and color centers related to the radiation-induced optical losses," *Proc. RADECS*, 1 - 4, 2010.
- [199] O. Gilard, J. Thomas, L. Troussellier, M. Myara, P. Signoret, E. Burov, and M. Sotom, "Theoretical explanation of enhanced low dose rate sensitivity in erbium-doped optical fibers," *Appl. Opt.*, **51**, no. 13, 2230 - 2235, May, 2012.
- [200] Y. Mebrouk, F. Mady, M. Benabdesselam, J. B. Duchez, and W. Blanc, "Experimental evidence of Er^{3+} ion reduction in the radiation-induced degradation of erbium-doped silica fibers," *Opt. Lett.*, **39**, no. 21, 6154 - 6157, Nov, 2014.
- [201] S. Girard, A. Laurent, E. Pinsard, T. Robin, B. Cadier, M. Boutillier, C. Marcandella, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, "Radiation-hardened erbium-doped optical fibers and amplifiers for future high-dose space missions," *Proc. SPIE*, **8971**, 1 - 6, 2014.
- [202] S. Girard, A. Laurent, E. Pinsard, T. Robin, B. Cadier, M. Boutillier, C. Marcandella, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, "Radiation-hard erbium optical fiber and fiber amplifier for both low- and high-dose space missions," *Opt. Lett.*, **39**, no. 9, 2541 - 2544, May, 2014.

- [203] S. Girard, A. Laurent, E. Pinsard, M. Raine, T. Robin, B. Cadier, D. Di Francesca, P. Paillet, M. Gaillardin, O. Duhamel, C. Marcandella, M. Boutillier, A. Ladaci, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, “[Proton irradiation response of hole–assisted carbon coated erbium–doped fiber amplifiers](#),” *IEEE T. Nucl. Sci.*, **61**, no. 6, 3309 - 3314, Dec, 2014.
- [204] M. Benabdesselam, F. Mady, and S. Girard, “[Assessment of Ge–doped optical fibre as a TL–mode detector](#),” *J. Non-Cryst. Solids*, **360**, no. 0, 9 - 12, 2013.
- [205] M. Benabdesselam, F. Mady, S. Girard, Y. Mebrouk, J. B. Duchez, M. Gaillardin, and P. Paillet, “[Performance of Ge–doped optical fiber as a thermoluminescent dosimeter](#),” *IEEE T. Nucl. Sci.*, **60**, no. 6, 4251 - 4256, Dec, 2013.
- [206] F. Mady, M. Benabdesselam, J. B. Duchez, Y. Mebrouk, and S. Girard, “[Global view on dose rate effects in silica–based fibers and devices damaged by radiation–induced carrier trapping](#),” *IEEE T. Nucl. Sci.*, **60**, no. 6, 4341 - 4348, Dec, 2013.
- [207] AIEA, “[Photon attenuation data](#),”.
- [208] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, “[Phosphorescence and electron traps. II. The interpretation of long-period phosphorescence](#),” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **184**, no. 999, 390 - 407, 1945.
- [209] C. E. May and J. A. Partridge, “[Thermoluminescent kinetics of alpha–irradiated alkali halides](#),” *J. Chem. Phys.*, **40**, no. 5, 1401 - 1409, 1964.
- [210] V. Pustovarov, V. Aliev, T. Perevalov, V. Gritsenko, and A. Eliseev, “[Electronic structure of an oxygen vacancy in Al₂O₃ from the results of Ab Initio quantum–chemical calculations and photoluminescence experiments](#),” *J. Exp. Theor. Phys.*, **111**, no. 6, 989 - 995, 2010.
- [211] D. Griscom, “[Trapped–electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis](#),” *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, no. 8 - 9, 1945 - 1962, 2011.
- [212] P. Dorenbos, “[Anomalous luminescence of Eu²⁺ and Yb²⁺ in inorganic compounds](#),” *J. Phys. : Condens. Matter*, **15**, no. 17, 2645 - 2665, 2003.
- [213] P. Dorenbos, “[Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies](#),” *J. Phys. : Condens. Matter*, **15**, no. 49, 8417 - 8434, 2003.
- [214] M. Cannas and F. M. Gelardi, “[Vacuum ultraviolet excitation of the 1.9 ev emission band related to nonbridging oxygen hole centers in silica](#),” *Phys. Rev. B*, **69**, 1 - 3, Apr, 2004.
- [215] L. Rumbaugh, “[Fiber lasers and amplifiers design toolbox](#),”.
- [216] S. Jetschke, A. Schwuchow, S. Unger, M. Leich, M. Jäger, and J. Kirchhof, “[Deactivation of Yb³⁺ ions due to photodarkening](#),” *Opt. Mater. Express*, **3**, no. 4, 452 - 458, Apr, 2013.
- [217] N. Li, S. Yoo, X. Yu, D. Jain, and J. Sahu, “[Pump power depreciation by photodarkening in ytterbium–doped fibers and amplifiers](#),” *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **26**, no. 2, 115 - 118, Jan, 2014.
- [218] F. Mady, J. B. Duchez, Y. Mebrouk, and M. Benabdesselam, “[A physical model of the photo– and radiation–induced degradation of ytterbium–doped silica optical fibres](#),” *AIP Conference Proceedings*, **1624**, 87 - 94, 2014.

- [219] T. Kitabayashi, M. Ikeda, M. Nakai, T. Sakai, K. Himeno, and K. Ohashi, “Population inversion factor dependence of photodarkening of yb-doped fibers and its suppression by highly aluminum doping,” *Optical Fiber Communication Conference*, 1 - 5, 2006.
- [220] J. W. Chan, T. Huser, J. S. Hayden, S. H. Risbud, and D. M. Krol, “Fluorescence spectroscopy of color centers generated in phosphate glasses after exposure to femtosecond laser pulses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, no. 5, 1037 - 1040, 2002.
- [221] D. L. Griscom, “On the natures of radiation–induced point defects in $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ glasses: reevaluation of a 26–year–old ESR and optical data set,” *Opt. Mater. Express*, **1**, no. 3, 400 - 412, Jul, 2011.

Etude du noircissement dans les fibres optiques dopées Ytterbium : interaction entre photo- et radio-noircissement

Cette thèse traite des dégradations induites par la pompe (photo-noircissement) et les radiations ionisantes externes (radio-noircissement) dans les fibres optiques en silice dopées ytterbium (FDY) utilisées en environnement sévère. Au travers de caractérisations expérimentales et de modélisations inédites, elle analyse leur interaction et en tire les conséquences quant à la tenue des FDY aux radiations sous pompe. La première partie porte sur l'identification des défauts induits (centres colorés) et leurs mécanismes de formation/guérison. Elle s'appuie sur un ensemble de caractérisations post-irradiation (RPE, ARI, TL) réalisées sur des échantillons de préformes et sur leur corrélation originale (guérison thermique, couplage TL et ARI). L'étude systématique en fonction de la composition met en évidence l'influence des co-dopants (Al, Ce) sur la capture des charges libérées lors des processus d'ionisation. La seconde partie analyse le noircissement se développant sous l'effet simultané de la pompe et de l'irradiation ionisante. A partir d'un banc de mesures autorisant le suivi de la dégradation en temps réel, nous montrons que photo- et radio-noircissements résultent des mêmes centres colorés blanchis par la pompe. Ce résultat, ajouté aux mécanismes préalablement identifiés, permet de proposer un modèle physique local de la dégradation photo-radio-induite. La confrontation des simulations issues de ce modèle à une large variété d'observations originales faites « en ligne » conduit à sa validation. Il est ainsi démontré que, pour des débits de dose inférieurs à une valeur critique, la dégradation des FDY pompées et irradiées ne peut excéder leur niveau de photo-noircissement.

Mots clés : fibres optiques, terres rares, radiations

Study of darkening in Ytterbium doped optical fibers : interplay between photo- and radio-darkening

This thesis deals with the degradation induced by the pump (photodarkening, PN) and ionizing radiations (radiodarkening, RN) in ytterbium-doped optical fiber (YDF) used in harsh environments. Through original experimental characterizations and modeling, it analyses the interplay between PN and RN and reveals important and novel properties of the radiation resistance of pumped YDF. The first part investigates induced defects (color centers) together with their creation/recovery mechanisms. It used a set of post-irradiation characterizations (ESR, RIA, TSL) conducted on preform samples and benefited from their original correlation (thermal recovery protocols coupling TSL and RIA). A systematic study as a function of composition reveals the influence of co-dopants (Al, Ce) on the trapping of carrier freed during ionization processes. The second part examines the darkening build-up under the simultaneous action of the pump and an ionizing irradiation. By using a measurement bench that allowed us to follow the real-time “on line” degradation of fiber samples, we showed that photo- and radio-darkening both arise from the same color centers that can be bleached by the pump. On the basis of this finding and of the preceding identified mechanisms, we propose a local physical model of the photo-radio-induced darkening. The latter is thoroughly validated by further successful comparisons of simulated degradation with a wide variety of “on line” original observations. Then, we notably demonstrate that for dose rates lying below a critical value (explicited by our theory), the degradation of pumped and irradiated YDF never exceeds the photo-darkening level.

Key words : optical fibers, rare earth, radiation

